

PCT/EP 03 / 0 8 2 8 5



REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 38 999.3
Anmeldetag: 26. August 2002
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE
Bezeichnung: Cyclopenta[b]naphthalinderivate
IPC: C 07 C, C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hofß

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Cyclopenta[b]naphthalinderivate

Cyclopenta[b]naphthalinderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclopenta[b]naphthalinderivate mit negativem $\Delta\epsilon$, flüssigkristalline Medien enthaltend diese Derivate, sowie elektrooptische Anzeigeelemente enthaltend diese flüssigkristallinen Medien.

Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor etwa 30 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen gefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete sind insbesondere Anzeigedisplays für Uhren und Taschenrechner sowie große Anzeigetafeln, wie sie in Bahnhöfen, Flughäfen und Sportarenen verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Displays von tragbaren Computern und Navigationssystemen sowie Videoapplikationen. Insbesondere für die zuletzt genannten Anwendungen werden hohe Anforderungen an Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

Die räumliche Ordnung der Moleküle in einem Flüssigkristall bewirkt, dass viele seiner Eigenschaften richtungsabhängig sind. Von Bedeutung für den Einsatz in Flüssigkristallanzeigen sind dabei insbesondere die Anisotropien im optischen, dielektrischen und elasto-mechanischen Verhalten. Je nachdem, ob die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht oder parallel zu den beiden Platten eines Kondensators orientiert sind, hat dieser eine andere Kapazität; die Dielektrizitätskonstante ϵ des flüssigkristallinen Mediums ist also für die beiden Orientierungen verschieden groß. Substanzen, deren Dielektrizitätskonstante bei senkrechter Orientierung der Molekül-Längsachsen zu den Kondensatorplatten größer ist als bei paralleler Anordnung, werden als dielektrisch positiv bezeichnet. Die meisten Flüssigkristalle, die in herkömmlichen Displays Verwendung finden, fallen in diese Gruppe.

Für die dielektrische Anisotropie spielen sowohl die Polarisierbarkeit des Moleküls als auch permanente Dipolmomente eine Rolle. Beim Anlegen einer Spannung an das Display richtet sich die Längsachse der Moleküle so aus, dass die größere der dielektrischen Konstanten wirksam wird. Die Stärke der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld hängt dabei von der

Differenz der beiden Konstanten ab. Bei kleinen Differenzen sind höhere Schaltspannungen erforderlich als bei großen. Durch den Einbau geeigneter polarer Gruppen, wie z.B. von Nitrilgruppen oder Fluor, in die Flüssigkristallmoleküle läßt sich ein weiterer Bereich von Arbeitsspannungen realisieren.

5

Bei den in herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen verwendeten flüssigkristallinen Molekülen ist das entlang der Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment größer als das senkrecht zur Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment. Die Orientierung des größeren Dipolmoments entlang der Längsachse des Moleküls bestimmt auch die Orientierung des Moleküls in einer Flüssigkristallanzeige im feldfreien Zustand. Bei den am weitesten verbreiteten TN-Zellen (abgeleitet aus dem Englischen: „twisted nematic“, verdrillt nematisch) ist eine nur etwa 5 bis 10 μm dicke flüssigkristalline Schicht zwischen zwei ebenen Glasplatten angeordnet, auf die jeweils eine elektrisch leitende, transparente Schicht aus Zinnoxid oder Indium-Zinnoxid als Elektrode aufgedampft ist. Zwischen diesen Filmen und der flüssigkristallinen Schicht befindet sich eine ebenfalls transparente Orientierungsschicht, die meist aus einem Kunststoff (z.B. Polyimiden) besteht. Sie dient dazu, durch Oberflächenkräfte die Längsachsen der benachbarten kristallinen Moleküle in eine Vorzugsrichtung zu bringen, so dass sie im spannungsfreien Zustand einheitlich mit der gleichen Orientierung flach oder mit demselben kleinen Anstellwinkel auf der Innenseite der Displayfläche aufliegen. Auf der Außenseite des Displays sind zwei Polarisationsfolien, die nur linear polarisiertes Licht ein- und austreten lassen, in einer bestimmten Anordnung aufgeklebt.

10

15

20

25

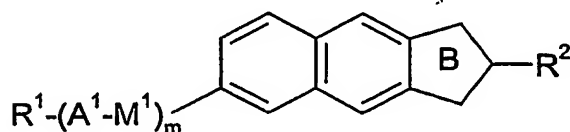
Mit Flüssigkristallen, bei denen das größere Dipolmoment parallel zur Längsachse des Moleküls orientiert ist, sind bereits sehr leistungsfähige Displays entwickelt worden. Dabei kommen meist Mischungen von 5 bis 20 Komponenten zum Einsatz, um einen ausreichend breiten Temperaturbereich der Mesophase sowie kurze Schaltzeiten und niedrige Schwellenspannungen zu erreichen. Schwierigkeiten bereitet jedoch noch die starke Blickwinkelabhängigkeit bei Flüssigkristallanzeigen, wie sie beispielsweise für Laptops verwendet werden. Die beste Abbildungsqualität läßt sich erreichen, wenn die Fläche des Displays senkrecht zur Blickrich-

30

35

tung des Betrachters steht. Wird das Display relativ zur Betrachtungsrichtung gekippt, verschlechtert sich die Abbildungsqualität unter Umständen drastisch. Für einen höheren Komfort ist man bemüht, den Winkel, um den das Display von der Blickrichtung eines Betrachters verkippt werden kann, möglichst groß zu gestalten. In jüngerer Zeit sind Versuche unternommen worden, zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit flüssigkristalline Verbindungen einzusetzen, deren Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse größer ist als parallel zur Längsachse des Moleküls. Im feldfreien Zustand sind diese Moleküle also senkrecht zur Glasfläche des Displays orientiert. Auf diese Weise konnte eine Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit erreicht werden. Derartige Displays werden als VA-TFT-Displays bezeichnet (abgeleitet aus dem Englischen: „vertical align“).

In der DE 44 34 974 A1 werden tricyclische Verbindungen der allgemeinen Formel

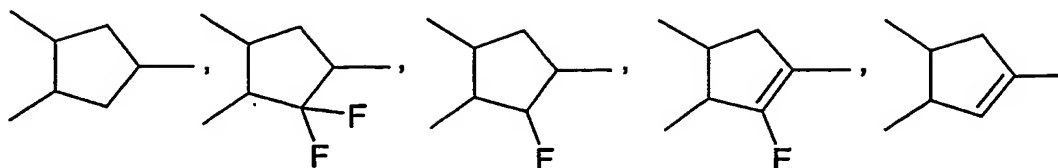


offenbart, in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: R^1 ist -F, -CN, -Cl, -CF₃ oder hat, unabhängig von R^2 , eine der bei R^2 aufgeführten Bedeutungen;

R^2 ist H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere -CH₂-Gruppen (jedoch nicht die direkt an den Fünfring gebundene) durch -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, -Si(CH₃)₂-, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,3-Cyclobutylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass Sauerstoffatome und Schwefelatome nicht unmittelbar verbunden sein dürfen, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch F, Cl, Br oder OR³ substituiert sein können, oder eine optisch aktive oder racemische Gruppe;

Ring B ist

- 4 -



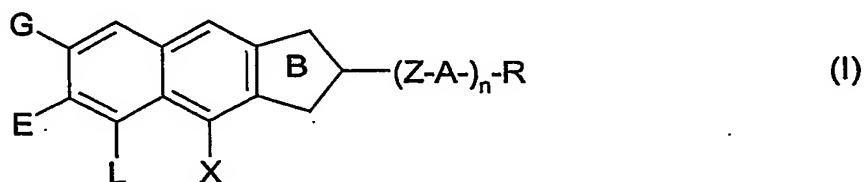
5 A¹ ist 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,4-diyl, wobei auch ein oder mehrere Wasserstoffe durch F substituiert sein können, (1,3,4)Thiadiazol-2,5-diyl; M¹ ist eine Einfachbindung, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -O-CO-O-; und m ist Null oder Eins.

10 Das Δε der in diesem Dokument offenbarten Verbindungen ist jedoch nicht ausreichend, um beispielsweise in VA-TFT-Displays zufriedenstellende Eigenschaften zu gewährleisten.

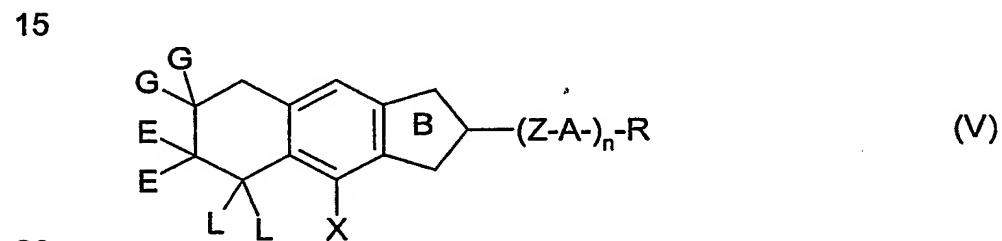
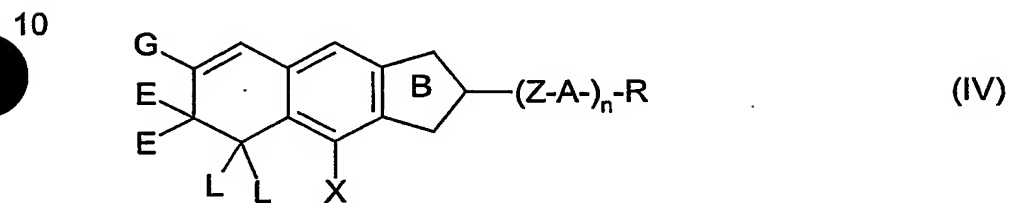
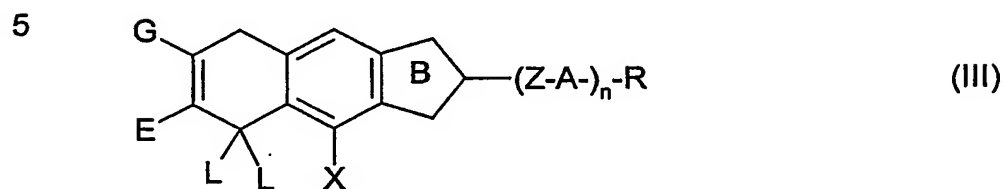
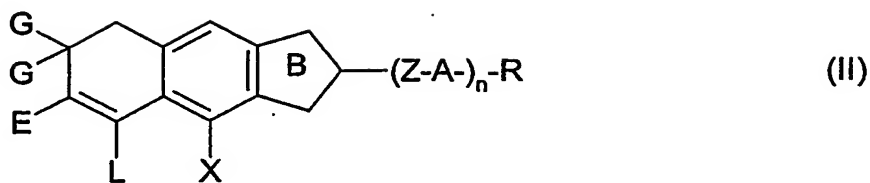
15 Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Zur Verbesserung der Eigenschaften flüssigkristalliner Anzeigeelemente ist man ständig bemüht, neue Verbindungen zu entwickeln, die eine Optimierung derartiger Displays ermöglichen.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften für den Einsatz in flüssigkristallinen Medien zur Verfügung zu stellen.

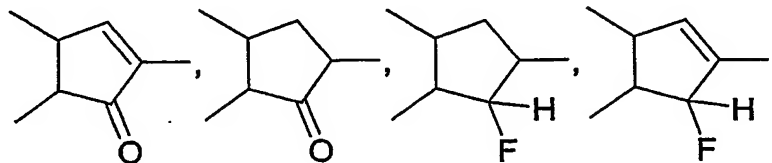
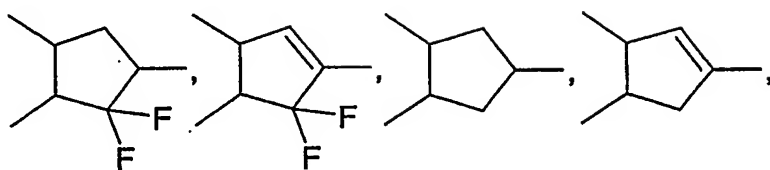
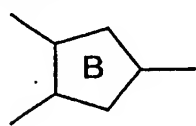
25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (I) bis (V)



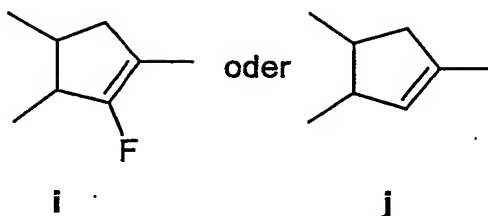
- 5 -



worin:



- 6 -



5

- A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin =CH- ein- oder zweimal durch =N- ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen (-F, -Cl, -Br, -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können,

10

15

- Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine Doppelbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- oder -C≡C-,

20

- R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,

25

30

- X,L jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart

35

sind, Halogen, -CN, -SF₅, -SCN, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass X und L nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen,

5 E,G jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinyrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass
10 Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder -(Z-A)_n-R, und

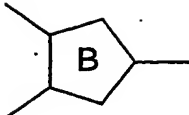
n 0, 1, 2 oder 3,

15 bedeuten.

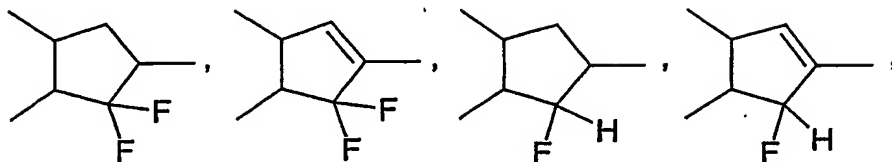
Bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (I), (II), (IV) und (V) und besonders bevorzugt sind Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (I) und (V).

20 Die Verbindungen besitzen sämtlich ein negatives $\Delta\epsilon$ und eignen sich daher insbesondere für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen ein $\Delta\epsilon < -2$ und besonders bevorzugt ein $\Delta\epsilon < -5$. Sie zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit den
25 üblichen, in Flüssigkristallmischungen für Displays verwendeten Substanzen.

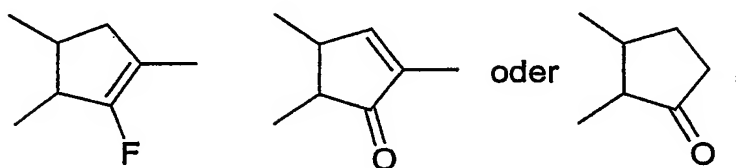
Durch die Substituenten, vorzugsweise Fluorsubstituenten, im Naphthalingerüst sowie die elektronegativen Atome im Ring B wird ein
30 Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse erzeugt, das gegebenenfalls durch geeignete Substituenten in den Flügелеinheiten -(Z-A)_n-R weiter verstärkt werden kann. Im feldfreien Zustand richten sich die Verbindungen der Formeln (I) bis (V) mit ihrer Moleküllängsachse senkrecht zur behandelten oder beschichteten Glasfläche des Displays
35 aus.

Bevorzugt als  sind

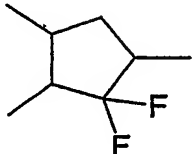
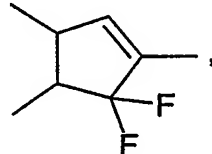
5



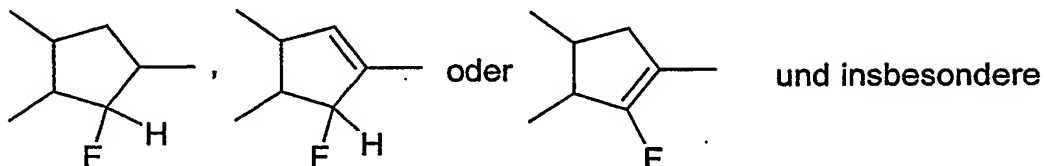
10



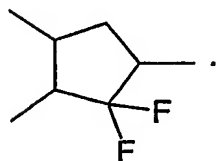
15

besonders bevorzugt sind  , 

20



25

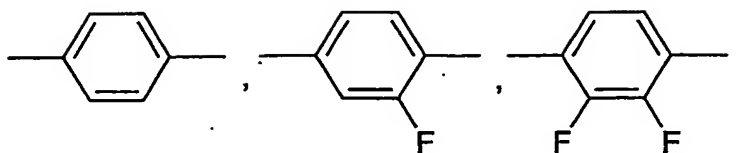


30

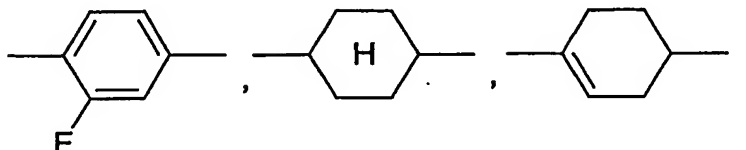
In den allgemeinen Formeln (I) bis (V) sind A bevorzugt unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen, gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal durch -O- ersetzt sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes 1,4-Cyclohexenylen.

35

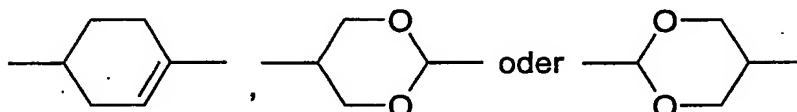
Besonders bevorzugt sind A unabhängig voneinander



5



10



15

Bevorzugte Gruppen Z in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) sind jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$, besonders bevorzugt sind eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$.

20

R, E und G in den allgemeinen Formeln (I) bis (V) können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest und/oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

25

30

R, E und G können jeweils unabhängig voneinander Oxaalkyl sein, vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

35

R, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach

vorzugsweise Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl.

5 R, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, wobei diese bevorzugt benachbart sind. Somit beinhaltet dieser eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist dieser geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome.

10 R, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen sein, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome.

15 R, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein einfach durch -CN oder -CF₃ substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese vorzugsweise geradkettig sind. Die Substitution durch -CN oder -CF₃ ist in beliebiger Position möglich.

20 R, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest sein, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, wobei dieser geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome.

25 R, X, L, E und G können jeweils unabhängig voneinander ein mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, wobei diese Reste vorzugsweise geradkettig sind und Halogen vorzugsweise -F oder -Cl ist. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise -F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste wie -CF₃ ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise ist er in ω-Position.

35

Besonders bevorzugt ist R in den allgemeinen Formeln (I) bis (V) ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen.

5 Bevorzugt ist E und G in den allgemeinen Formeln (I) bis (V) Wasserstoff, ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen oder ein Halogen, besonders bevorzugt Wasserstoff, ein Alkoxyrest mit 1 bis 7 C-Atomen, Fluor oder Chlor, und insbesondere Fluor.

10 Bevorzugt ist X und L in den allgemeinen Formeln (I) bis (V) Wasserstoff, ein mindestens einfach durch Halogen substituierter Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen oder ein Halogen, besonders bevorzugt $-CF_3$, Fluor oder Chlor, und insbesondere Fluor.

15 Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) weisen keine, eine oder zwei Flügелеinheiten ZA auf, das heißt $n = 0, 1$ oder 2 , besonders bevorzugt ist $n = 1$.

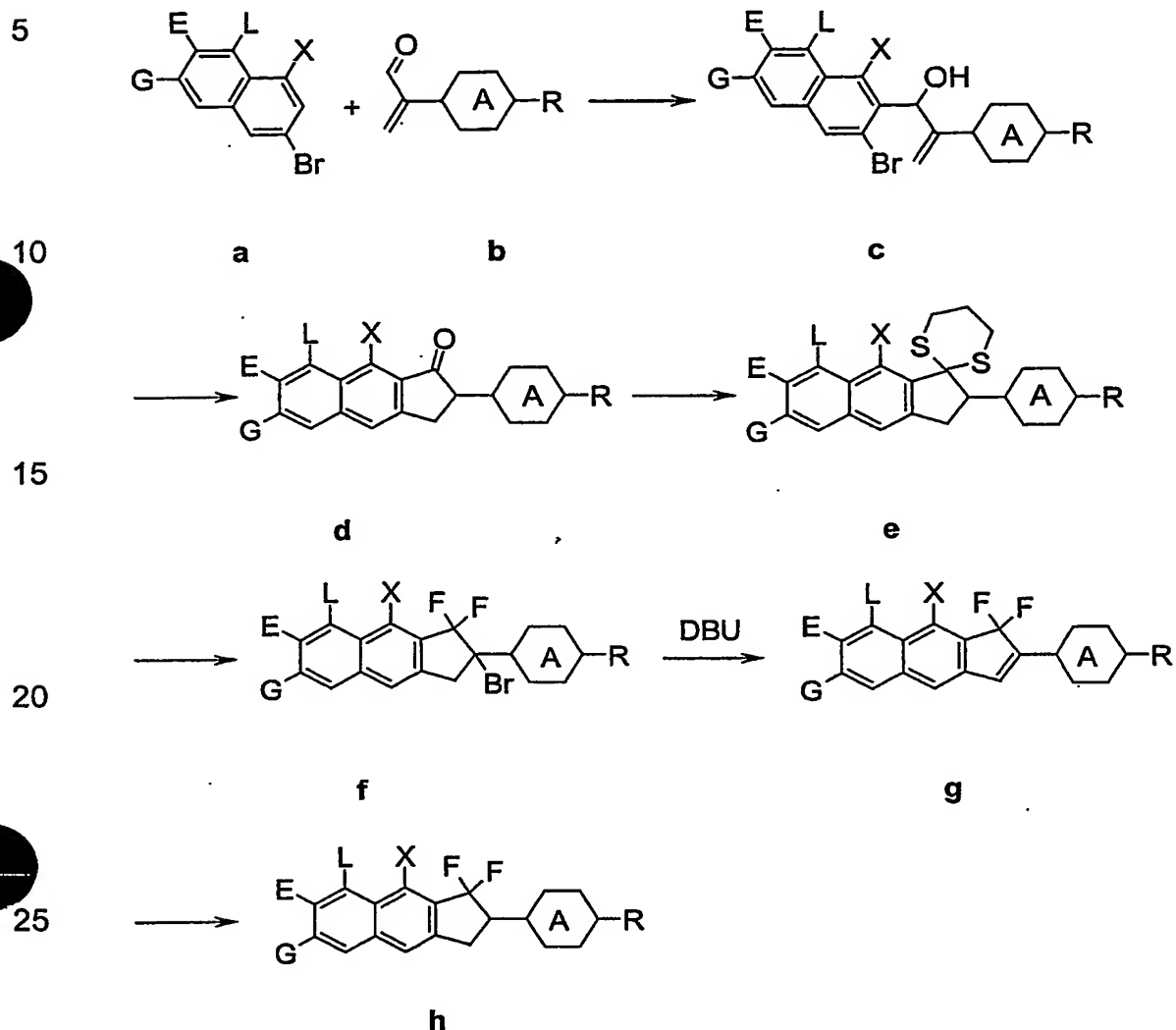
20 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

25 Die Ausgangsstoffe können gegebenenfalls auch in situ gebildet werden, derart, dass man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) umsetzt.

30 Die Synthesen verschiedener mehrfachsubstituierter Naphthalinderivate, die zum Aufbau des Fünfringes verwendet werden, werden in den Beispielen exemplarisch beschrieben. Die Ausgangssubstanzen sind nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich zu erhalten. Die beschriebenen Reaktionen sind ebenfalls als literaturbekannt anzusehen.

35

Eine beispielhafte Synthese zum Aufbau des Fünfrings ist im folgenden dargestellt. Die Synthese kann durch die Wahl geeigneter Ausgangsprodukte an die jeweils gewünschten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) angepasst werden.



Ausgehend vom 3-Bromnaphthalin **a** wird durch Umsetzung mit dem α , β -ungesättigten Aldehyd **b** in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid (LDA) die Verbindung **c** erhalten. Diese reagiert unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von Triethylamin unter Ringschluss zum Keton **d**. Aus dem Keton **d** und 1,3-Propanedithiol wird in Gegenwart von BF_3 -Diethylether das entsprechende Dithian **e** erhalten. Dieses wird mit 1,3-Dibrom-5,5-

dimethylhydantoin (DBH) und HF in Pyridin zum Cyclopenta[b]naphthalinderivat **f** umgesetzt. Eliminierung von HBr in Gegenwart von Diazabicycloundecen (DBU) ergibt das Cyclopenta[b]naphthalinderivat **g**. Das Cyclopenta[b]naphthalinderivat **g** wird an Palladium/Kohle-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre zum Cyclopenta[b]naphthalinderivat **h** hydriert.

5

Die dargestellten Reaktionen sind nur als beispielhaft aufzufassen. Der Fachmann kann entsprechende Variationen der vorgestellten Synthesen vornehmen sowie auch andere geeignete Synthesewege beschreiten, um Verbindungen der Formeln (I) bis (V) zu erhalten.

10

Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (V) in flüssigkristallinen Medien verwendet werden.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (V).

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch flüssigkristalline Medien enthaltend neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V) als weitere Bestandteile 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 30 Komponenten. Besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden

25

vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4',4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder

35

Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylen-gruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) charakterisieren:

R'-L-E-R"	(VI)
R'-L-COO-E-R"	(VII)
R'-L-OOC-E-R"	(VIII)
R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	(IX)
R'-L-CF ₂ O-E-R"	(X)

In den Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc oder Phe. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X), worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc und Phe und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X), worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc und Phe und der andere Rest ausgewählt ist aus der

Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X), worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

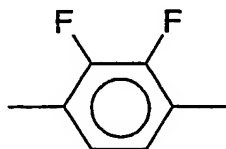
5

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln (VIa), (VIIa), (VIIIa), (IXa) und (Xa) bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

10

15

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) bedeutet E



20

In den Verbindungen der Gruppe B, die mit den Teilformeln (VIb), (VIIb), (VIIIb), (IXb) und (Xb) bezeichnet werden, haben R' und R'' die bei den Verbindungen der Teilformeln (VIa) bis (Xa) angegebene Bedeutung und sind vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

25

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) bedeutet R'' -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln (VIc), (VIIc), (VIIIc), (IXc) und (Xc) beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln (VIc), (VIIc), (VIIIc), (IXc) und (Xc) hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln (VIa) bis (Xa) angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

30

35

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V) vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen A, B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien betragen:

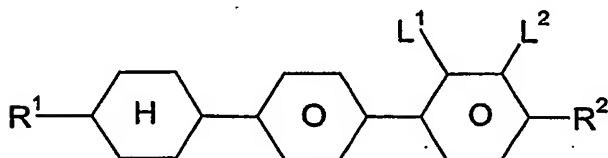
Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 70%

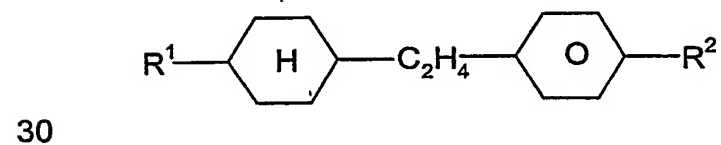
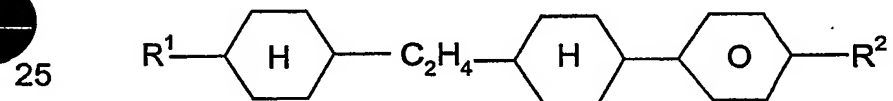
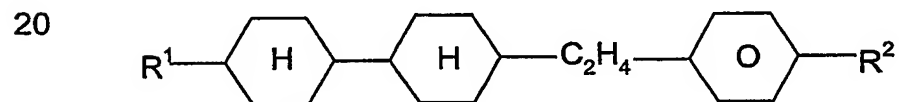
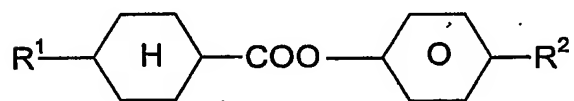
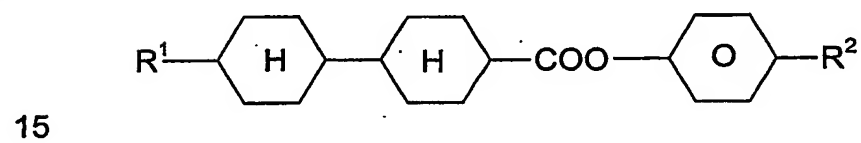
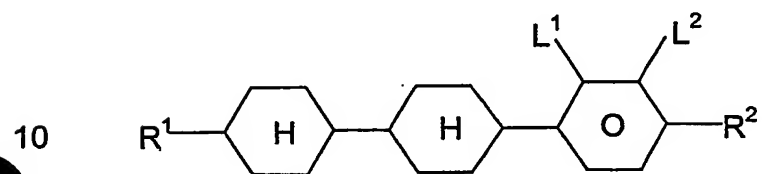
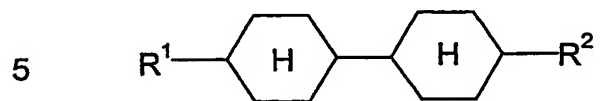
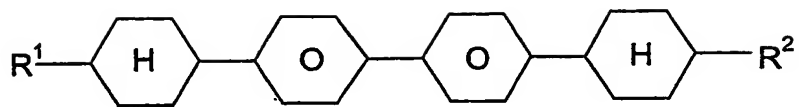
Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, besonders bevorzugt 5 bis 30% an den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V). Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V). Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV) und/oder (V).

Beispiele für die Verbindungen der Formeln (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) sind die nachstehend aufgeführten Verbindungen:

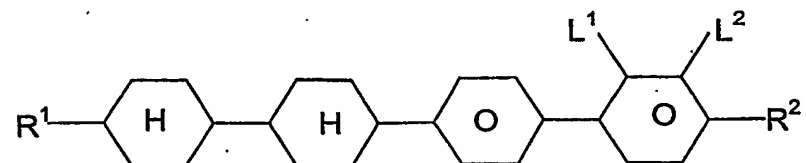
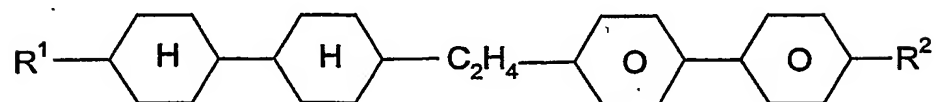
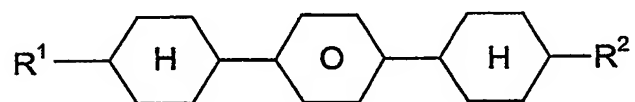
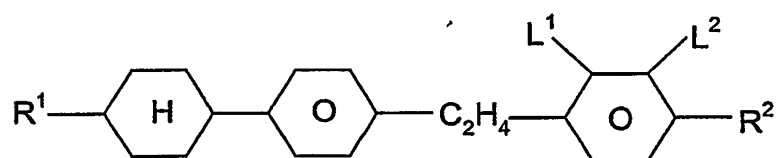
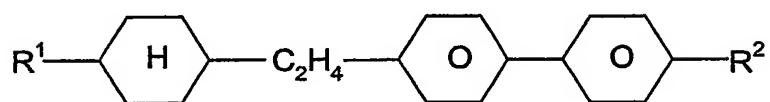
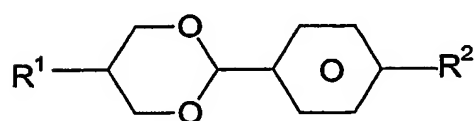
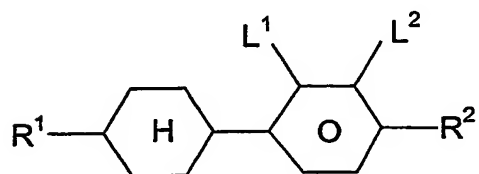
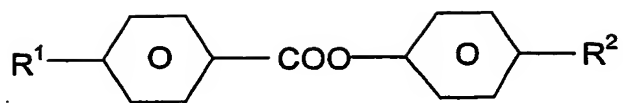


- 17 -

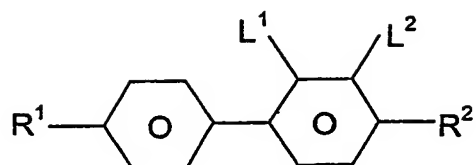


35

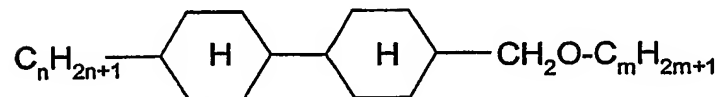
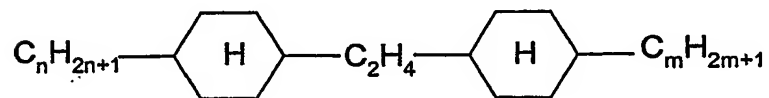
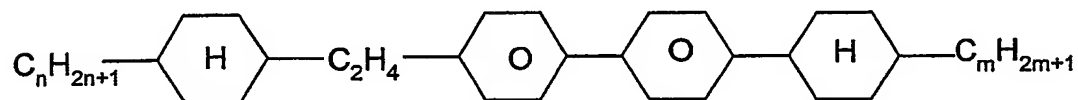
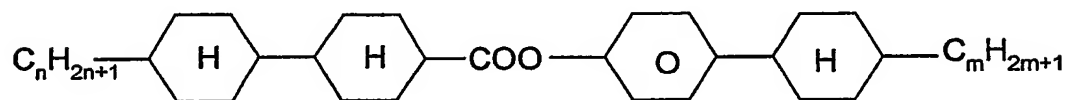
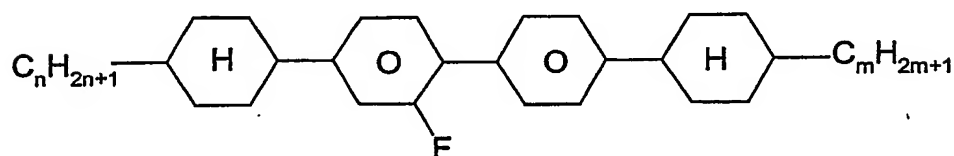
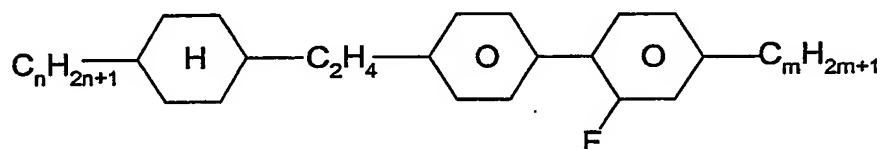
- 18 -

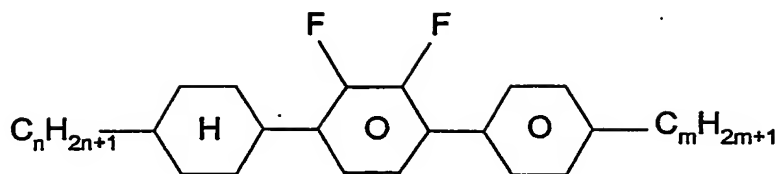


35

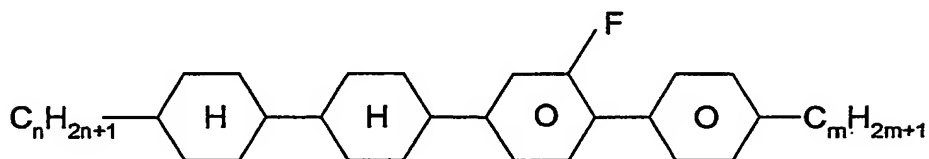


- 5 mit R^1 , R^2 unabhängig voneinander $-C_nH_{2n+1}$ oder $-OC_nH_{2n+1}$ und $n = 1$ bis 8, sowie L^1 , L^2 unabhängig voneinander $-H$ oder $-F$,

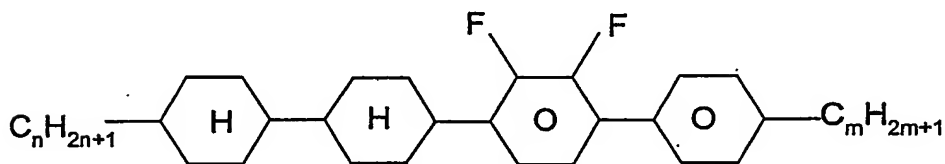




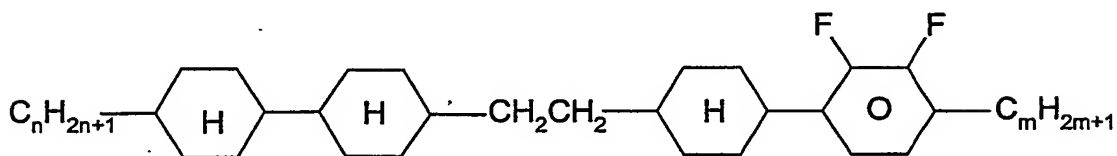
5



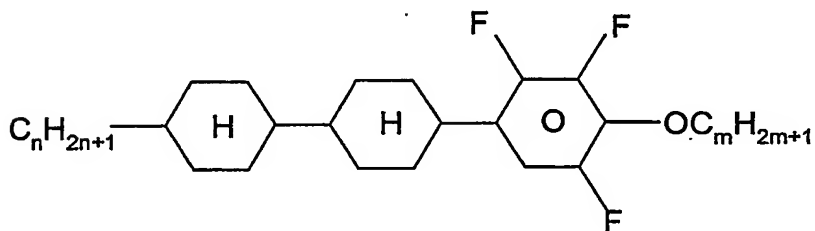
10



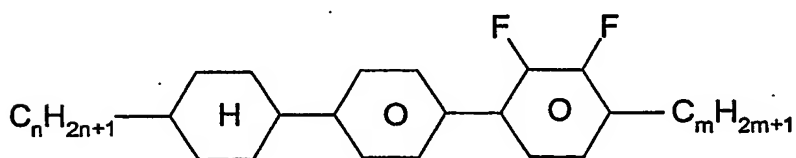
15



20



25



30

mit m, n unabhängig voneinander 1 bis 8.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die

35

flüssigkristallinen Phasen der vorliegenden Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

10 Die Verbindungen der Formeln (I) bis (V) eignen sich wegen ihres negativen $\Delta\epsilon$ insbesondere für eine Verwendung in VA-TFT-Displays.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch elektrooptische Flüssigkristallanzeigeelemente, enthaltend ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch eingeschränkt zu werden.

20

25

30

35

Beispiele

Die Ausgangssubstanzen können nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich erhalten werden. Die beschriebenen Reaktionen sind literaturbekannt.

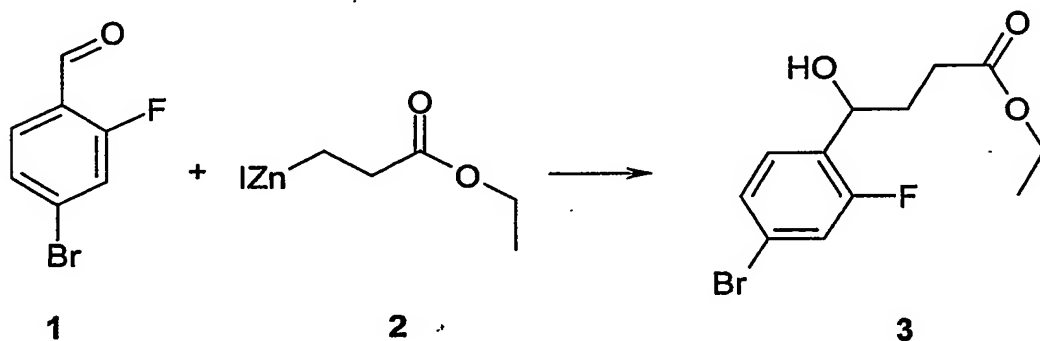
5

A) Herstellung der Naphthalin-Derivate

Beispiel 1

10

15



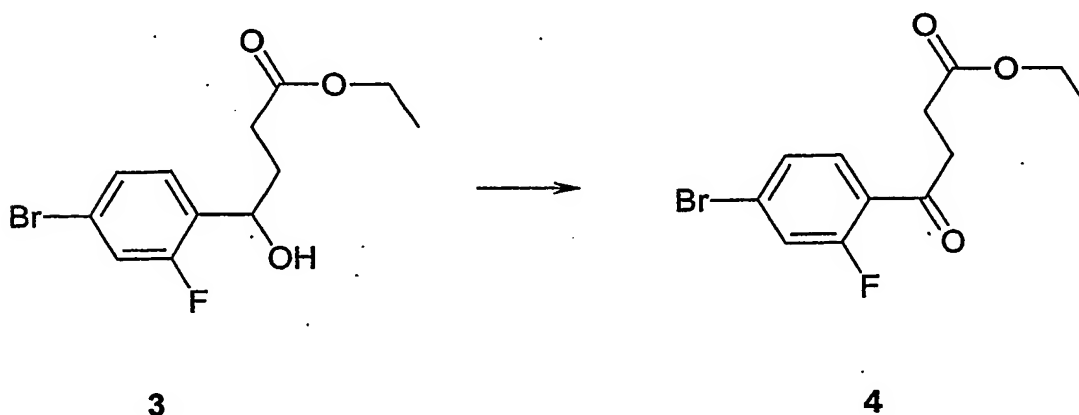
20

25

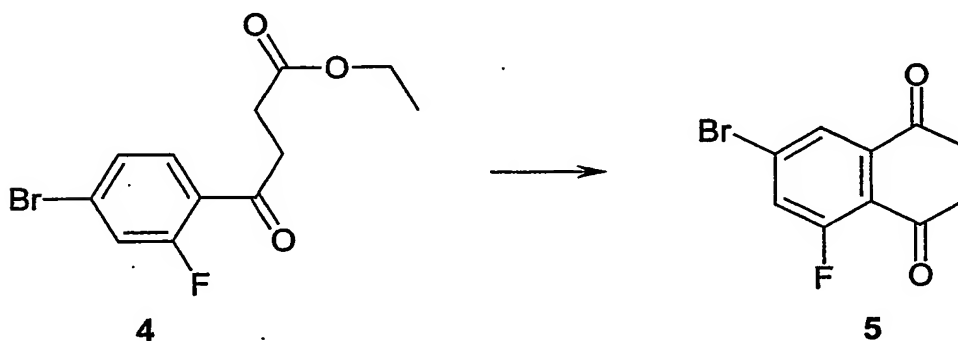
Bei -75°C wird eine Lösung von 20,0 g (98,5 mmol) des Aldehyds 1 in 100 ml THF mit 200 ml (100 mmol) einer 0,5 M Lösung der Zinkverbindung 2 in THF versetzt. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt. Der aufgetaute Ansatz wird mit Wasser versetzt, mit 1N HCl-Lösung angesäuert und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den Hydroxyester 3.

30

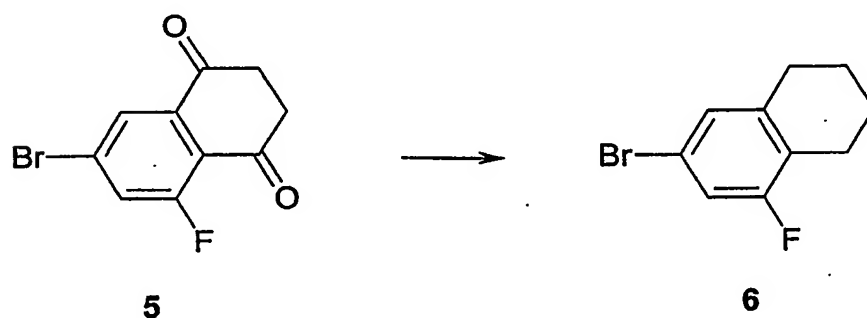
35



Eine Suspension von 40,0 mmol Pyridiniumchlorochromat (PCC) auf 50 g Celite® in 150 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 10,0 g (32,7 mmol) des Hydroxyesters **3** versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz filtriert und der Filterkuchen mit Methylenchlorid gewaschen. Nach Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den Ketoester **4**.



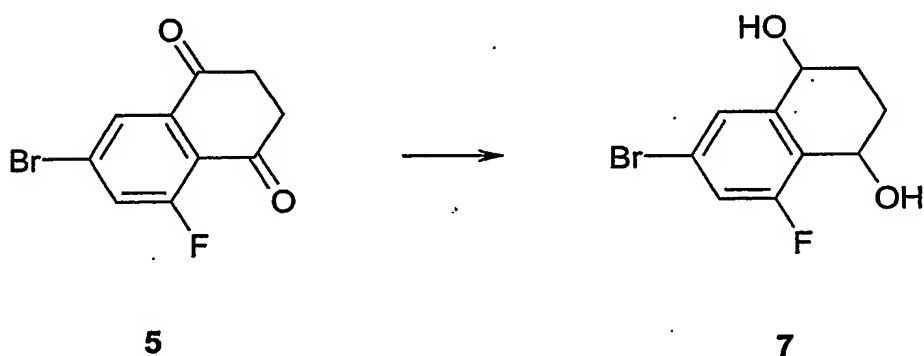
9,0 g (29,7 mmol) des Ketoesters **4** werden bei 60°C in 100 g Polyphosphorsäure gegeben. Anschließend wird die Temperatur für 4 Stunden auf 120°C erhöht. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eis gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man das Diketon **5**.



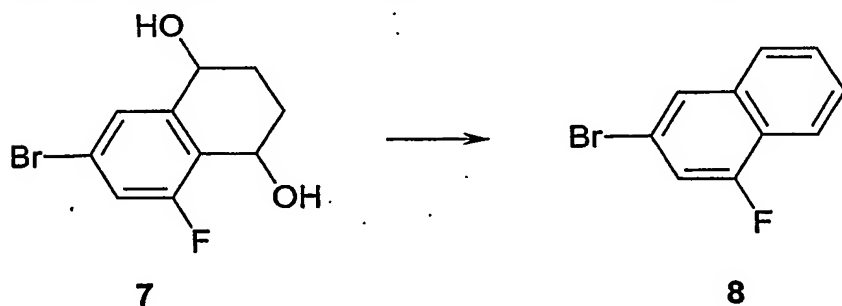
5,0 g (19,5 mmol) des Diketons **5** werden in 5 ml Ethanol gelöst, mit 3 ml 100 %igem Hydraziniumhydroxid und 0,5 ml Wasser versetzt und

30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 800 mg Natrium in 15 ml Ethanol in das Reaktionsgefäß gegeben. Der Ansatz wird bis zum Ende der Stickstoffentwicklung auf 140°C erhitzt. Anschließend wird 2/3 des Ethanols abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird mit 10 %iger KOH-, 5 %iger HCl- und 30 %iger Natriumhydrogensulfid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man das Tetrahydronaphthalin 6.

Beispiel 2

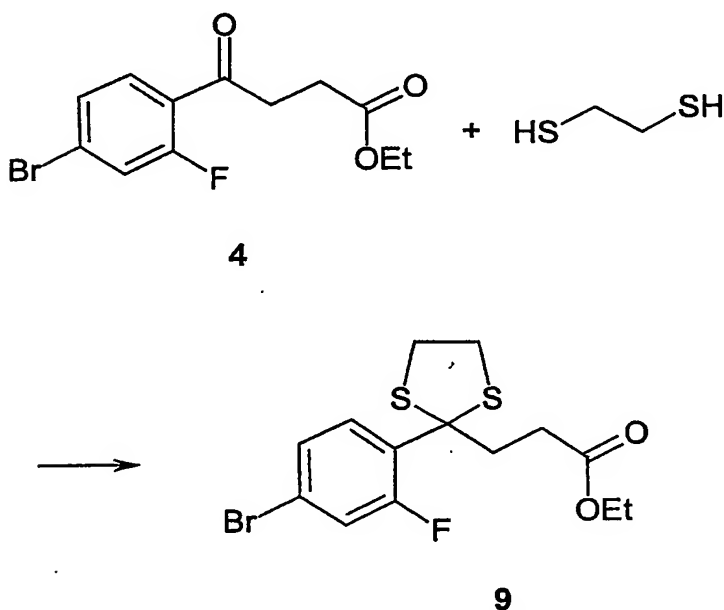


8,0 g (31,1 mmol) des Diketons **5** werden in 150 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 2,4 g (65,0 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC) wird der Ansatz mit Wasser hydrolysiert, das Ethanol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Nach dem Einengen wird das Produkt ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

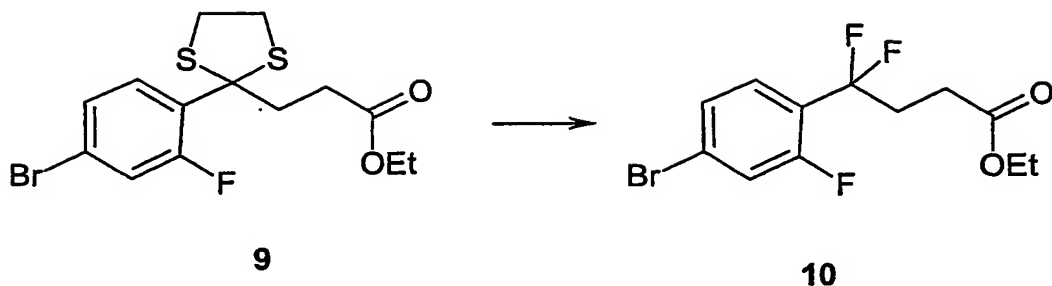


10,0 g (38,3 mmol) des Diols 7 werden in 200 ml Toluol gelöst, mit 1 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und bis zur Beendigung der Wasserabscheidung unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen und Filtration über Kieselgel erhält man das Naphthalinderivat 8.

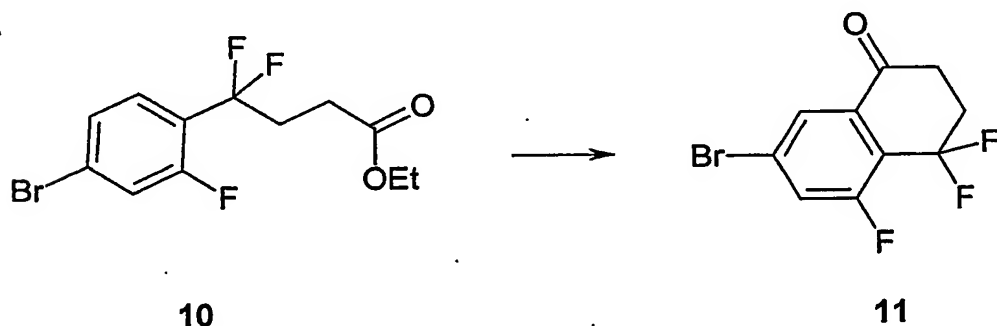
Beispiel 3



Eine Lösung von 15,0 g (49,5 mmol) des Ketoesters 4 und 8,4 ml (100 mmol) des Dithiols in 150 ml Dichlormethan wird unter Stickstoff mit 30 ml Bortrifluorid-Diethylether-Komplex versetzt und über Nacht gerührt. Der Ansatz wird langsam in gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und entsäuert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man das geschützte Keton 9.

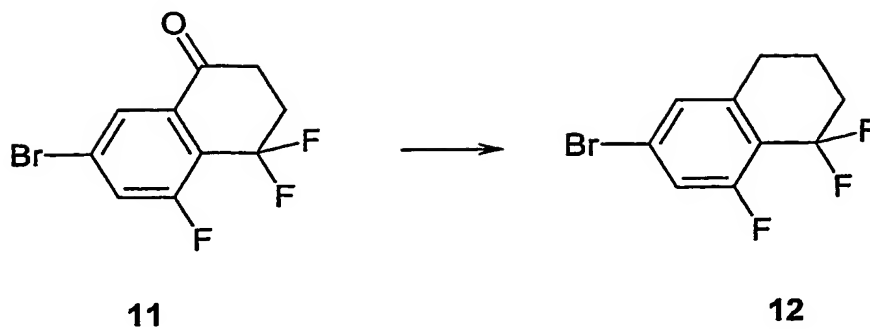


Eine Lösung von 10 g (26,4 mmol) des geschützten Ketons **9** in 60 ml Dichlormethan wird bei -75°C in eine Suspension von 30,2 g (105,2 mmol) 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 60 ml Dichlormethan und 120 ml einer 65%igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin gegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden langsam auf 0°C erwärmt und in 1500 ml einer eisgekühlten 2N Natronlauge gegeben, die mit 120 ml einer 39%igen Natriumhydrogensulfidlösung versetzt worden ist. Der pH wird auf 8 eingestellt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man den fluorierten Ester **10**.



Der Ringschluss des fluorierten Esters **10** zur Verbindung **11** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

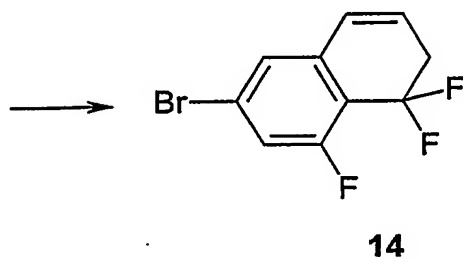
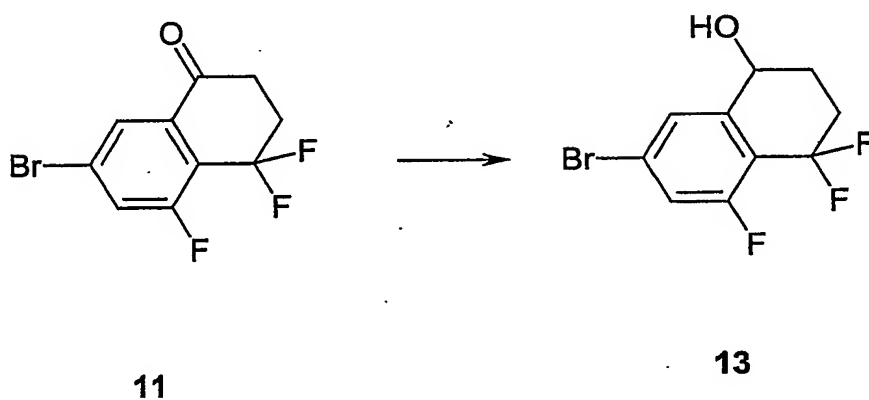
- 27 -



Die Reduktion zum Alkan 12 erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

10

Beispiel 4

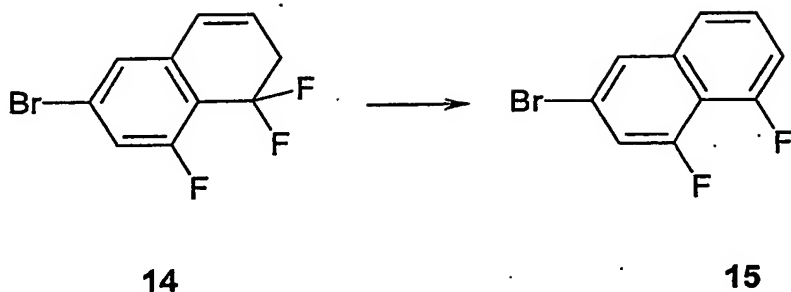


30

Die Reduktion der Verbindung 11 zum Alkohol 13 und die anschließende Wasserabspaltung zum Dihydronaphthalinderivat 14 erfolgen, wie in Beispiel 2 beschrieben.

35

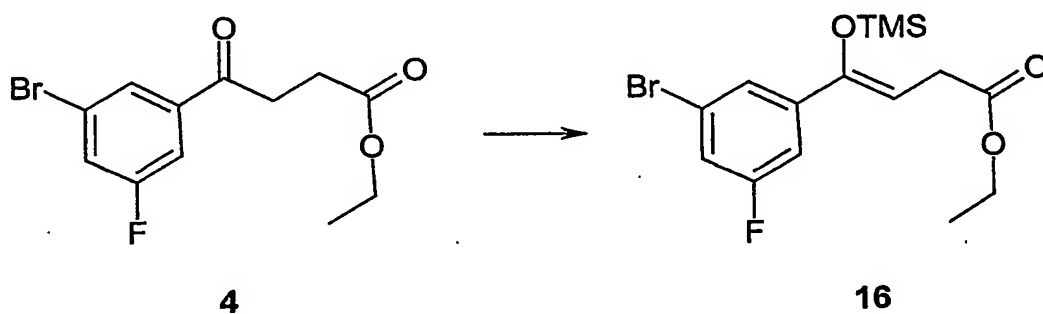
Beispiel 5



10 Eine Lösung von 9 g (34,2 mmol) des Dihydronaphthalinderivats **14** in 50 ml THF wird langsam in eine Suspension von 4,5 g (40,1 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF gegeben und anschließend über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird mit Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man das Naphthalin **15**.

15

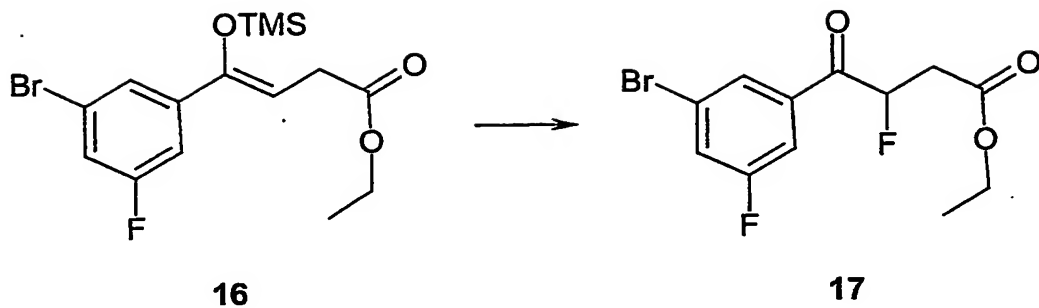
Beispiel 6



30 Bei -78°C wird eine Lösung von 6,8 g (21,4 mmol) des Ketoesters **4** in 80 ml THF mit 22 ml einer 2M Lithiumdiisopropylamid (LDA)-Lösung versetzt. Nach 1 Stunde werden 2,6 g (24,0 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugefügt. Nach dem Auftauen werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

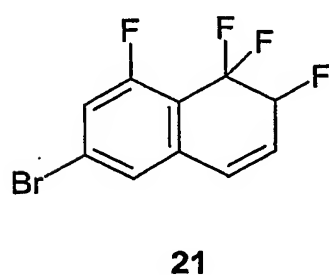
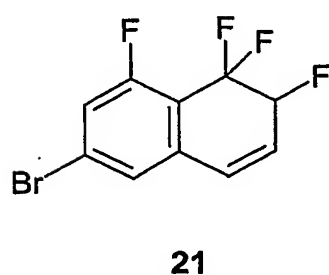
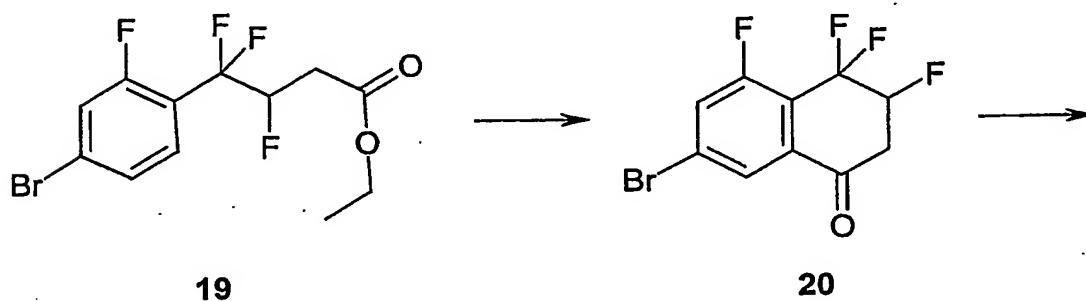
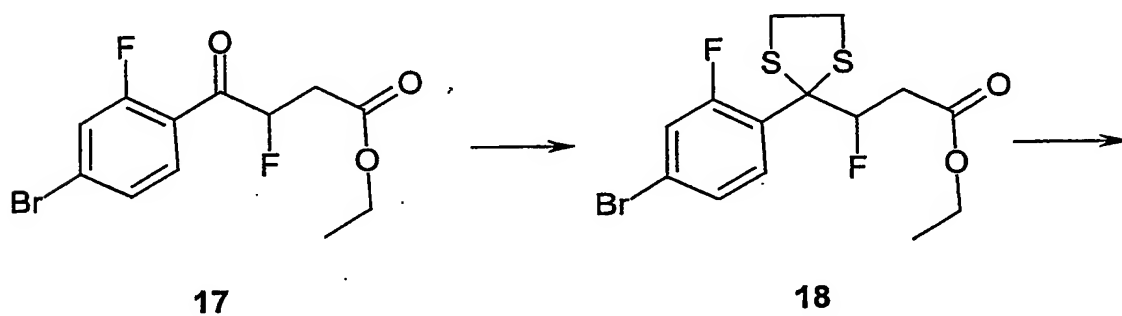
35

- 29 -



10

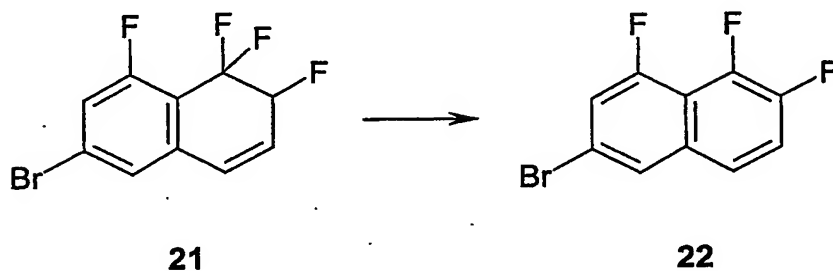
Eine Lösung von 5 g des rohen Enolethers **16** wird mit 4,9 g (19,8 mmol) N-Fluorpyridinium-triflat versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man erhält das fluorierte Produkt **17**.



35

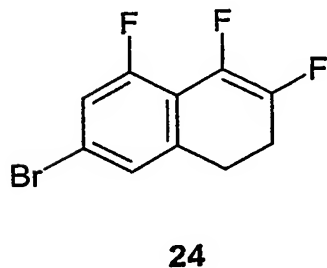
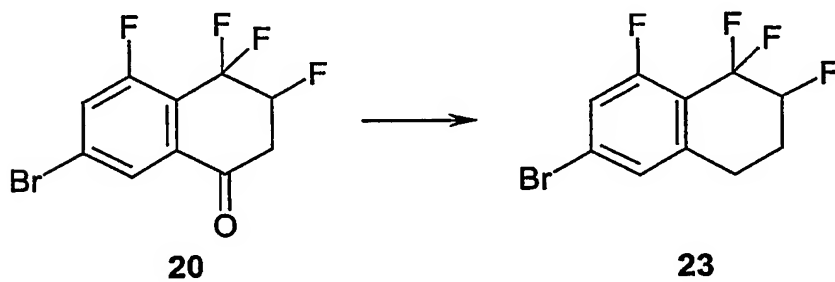
Die Umsetzungen vom fluorierten Produkt 17 bis hin zum Dihydronaphthalinderivat **21** werden wie in den Beispielen 3 und 4 bereits beschrieben durchgeführt.

Beispiel 7



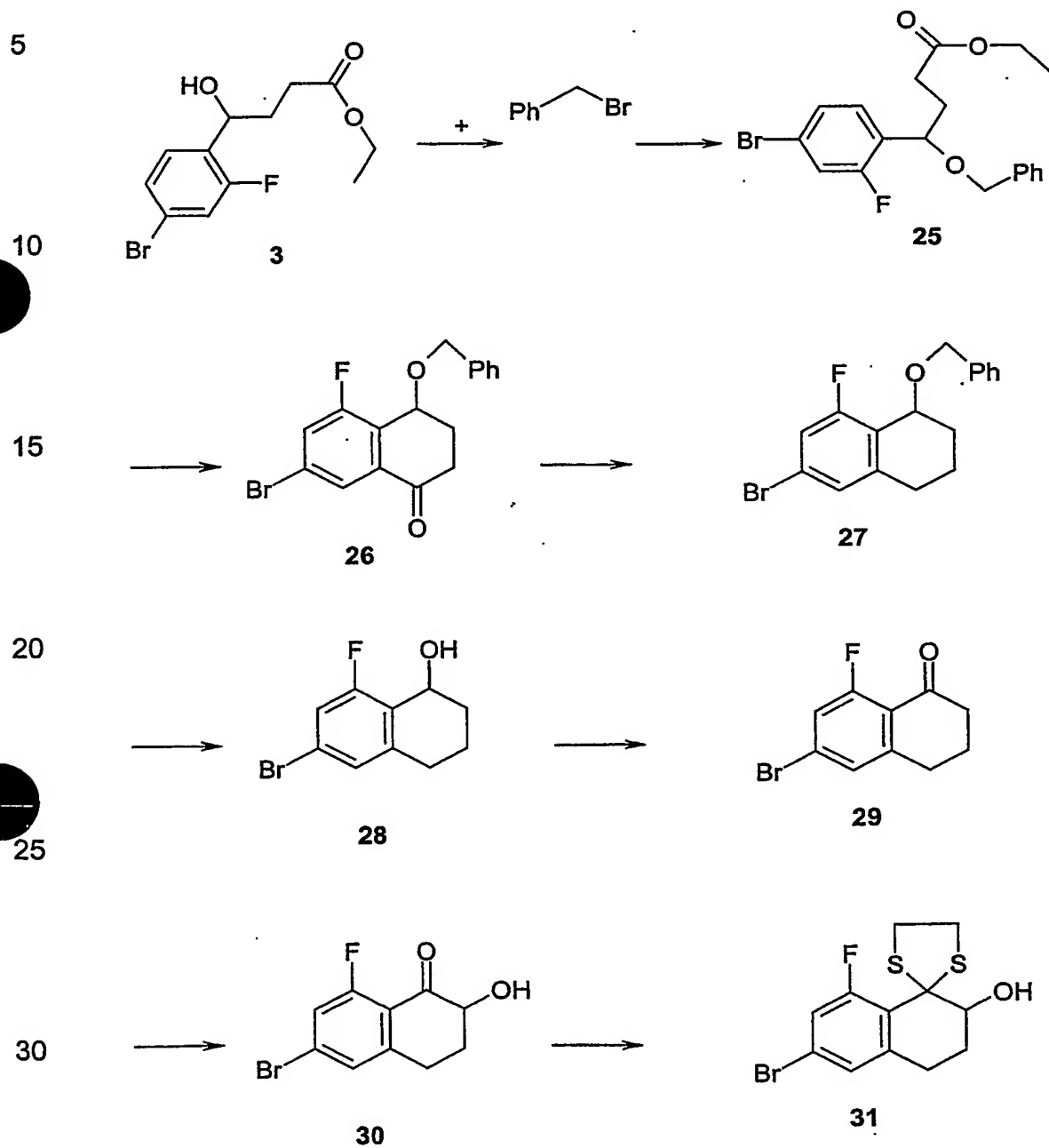
Die Umsetzung vom Dihydronaphthalinderivat **21** zum Naphthalinderivat **22** wird wie im Beispiel 5 bereits beschrieben durchgeführt.

Beispiel 8

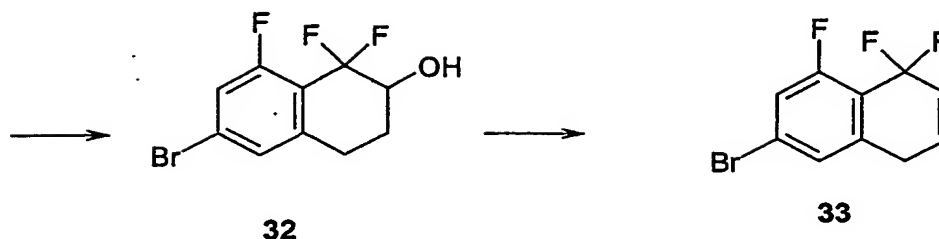


Die Umsetzung von der Verbindung **20** bis zum Dihydronaphthalinderivat **24** wird wie in den Beispielen 4 und 5 bereits beschrieben durchgeführt.

Beispiel 9



- 32 -



Der Hydroxyester **3** wird in Dimethylformamid (DMF) bei 120°C vier Stunden in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Benzylbromid umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eiswasser gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man den Ester **25**.

Die Umsetzung des Esters **25** zum Keton **26** sowie dessen Reduktion zum Ether **27** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Der in THF gelöste Ether **27** wird an Palladium/Kohle-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Nach Einengen und Chromatographie an Kieselgel erhält man die Hydroxyverbindung **28**.

Die Umsetzung der Hydroxyverbindung **28** zum Keton **29** erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das Keton **29** wird in Methanol bei 0 bis 20°C vier Stunden mit Jodbenzoldiacetat und KOH umgesetzt. Man erhält das Hydroxyketon **30**.

Die Umsetzung des Hydroxyketons **30** zum Dithiolan **31** sowie dessen Umsetzung zur fluorierten Hydroxyverbindung **32** erfolgt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

Die fluorierte Hydroxyverbindung **32** wird unter Eiskühlung mit Pyridin und POCl₃ gemischt. Anschließend wird Alkohol hinzugegeben. Die

- 33 -

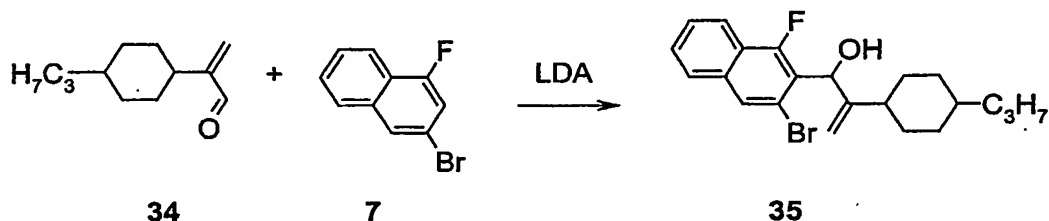
Umsetzung erfolgt vier Stunden bei 60°C. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eiswasser gegeben und mit tert. Butylmethyl (MTB)-Ether extrahiert. Nach Trocknen, Einengen und Kristallisation erhält man die ungesättigte, fluorierte Verbindung **33**.

5

B) Herstellung der Cyclopenta[b]naphthalin-Derivate

Beispiel 10

10

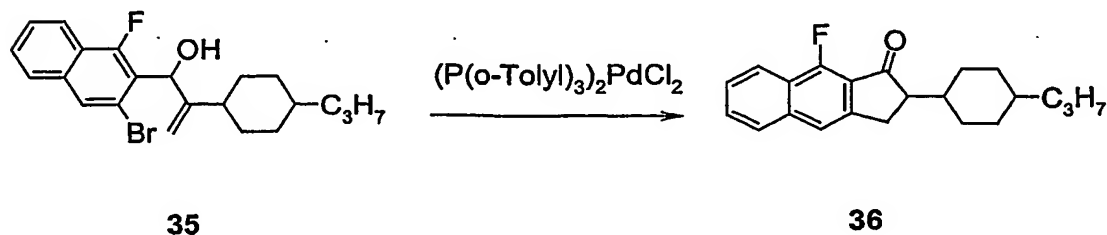


15

Bei -75°C werden 27,0 ml einer mit 100 ml THF verdünnten Lösung von 2 N Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF (52,4 mmol) mit einer Lösung von 13,5 g (60,0 mmol) des Bromfluornaphthalins **7** in 10 ml THF versetzt. Nach 2 Stunden bei der tiefen Temperatur werden 8,5 g (47,3 mmol) des Aldehyds **34** in 10 ml THF hinzugefügt. Nach 30 Minuten wird die Kühlung entfernt, und der Ansatz bei 20°C mit 100 ml 1N HCl versetzt. Nach Extraktion der wässrigen Phase, Trocknen der organischen Phase, Einengen und Chromatographie erhält man den Allylalkohol **35**.

20

25



30

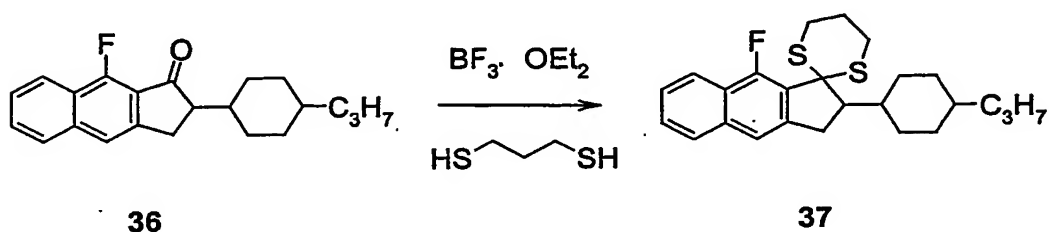
35,0 g (86,6 mmol) des Allylalkohols **35**, 5,5 g Bis(tri-*o*-tolylphosphin)palladiumdichlorid und 50 ml Triethylamin werden in 390 ml Acetonitril gelöst und bis zur vollständigen Umsetzung des Allylalkohols auf 90°C erwärmt.

35

Der erkaltete Ansatz wird auf Wasser gegeben. Nach Extraktion, Trocknen, Einengen und Chromatographie erhält man das Keton **36**.

Beispiel 11

5

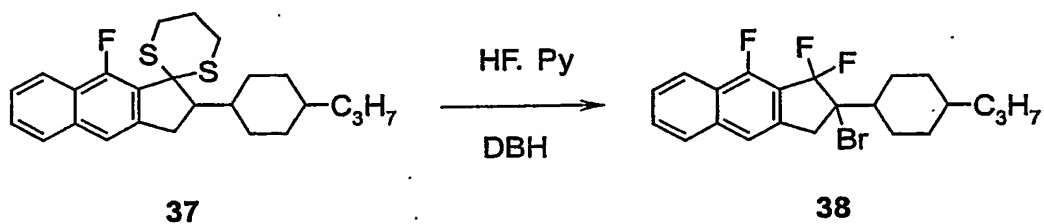


10

10,0 g (30,8 mmol) des Ketons **36** und 3,2 ml (31,0 mmol) Propandithiol werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 6 bis 7°C mit 7,0 ml Bortrifluorid-Diethylether-Komplex versetzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird auf 10 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Nach Extraktion der wässrigen Phase, Trocknen der organischen Phase, Einengen und Filtration über Kieselgel wird der erhaltene Rückstand ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

15

20



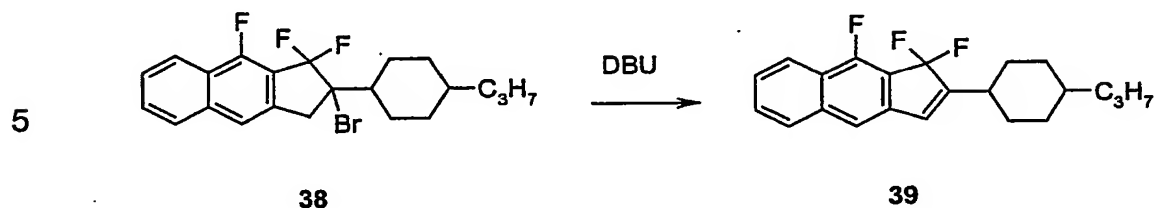
25

10,0 g des rohen Thioketals **37** gelöst in 30 ml Dichlormethan werden langsam bei -75°C in ein Gemisch aus 28,6 g (100 mmol) 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH), 80 ml einer 65 %igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin und 50 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend wird der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in eisgekühlte Hydrogensulfit-Lösung gegeben und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natronlauge entsäuert. Nach Extraktion, Trocknen, Einengen, erneutem Waschen mit

30

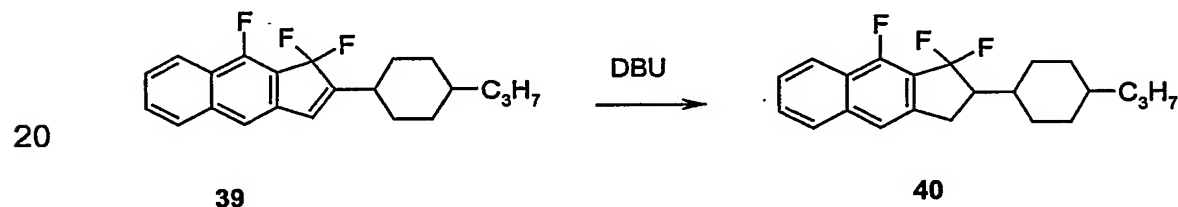
35

Wasser, Chromatographie und Kristallisation aus Hexan erhält man das Cyclopenta[b]naphthalinderivat **38**.



10
6,0 g (14,1 mmol) des Cyclopenta[b]naphthalinderivats **38** werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 2,4 ml (16,0 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis das Edukt vollständig umgesetzt ist. Der Ansatz wird mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, eingeengt und chromatographiert. Es wird das Cyclopenta[b]naphthalinderivat **39** isoliert.

15
Beispiel 12

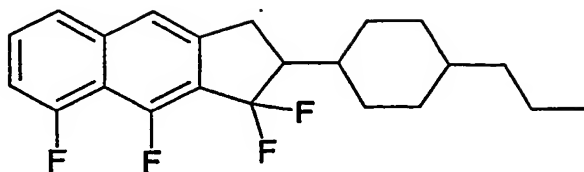


25
4,0 g (11,6 mmol) des Cyclopenta[b]naphthalinderivats **39** werden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur und Normaldruck am Palladiumkatalysator hydriert. Nach Einengen, Chromatographie an Kieselgel und Kristallisation erhält man das Cyclopenta[b]naphthalinderivat **40**.

30
In Analogie zu den Beispielen 1 bis 12 werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

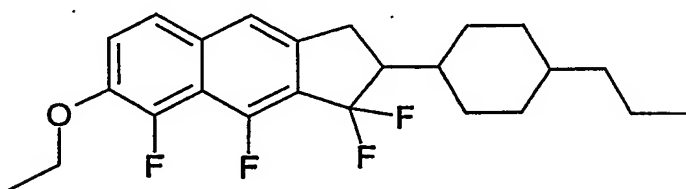
Beispiel 13

5



Beispiel 14

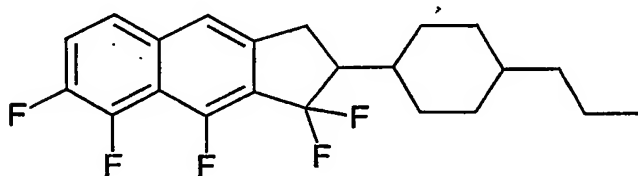
10



15

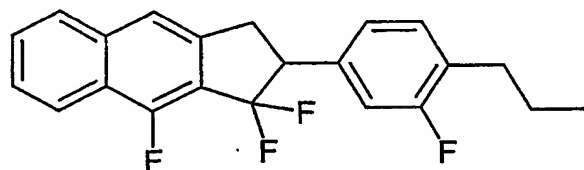
Beispiel 15

20



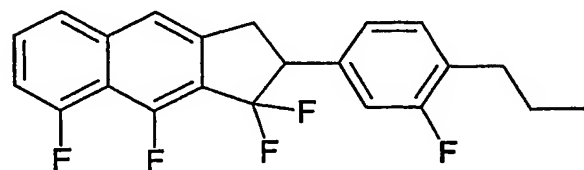
Beispiel 16

25



Beispiel 17

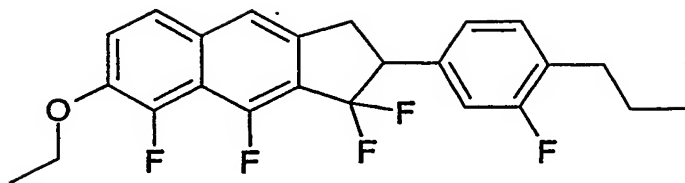
30



35

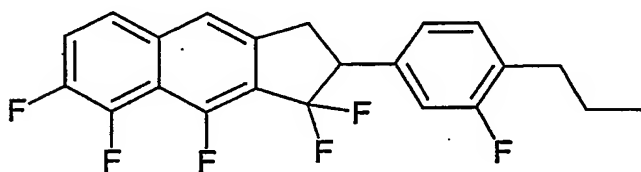
Beispiel 18

5



Beispiel 19

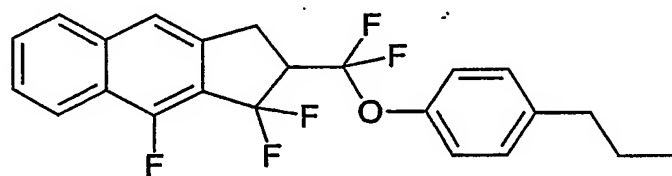
10



15

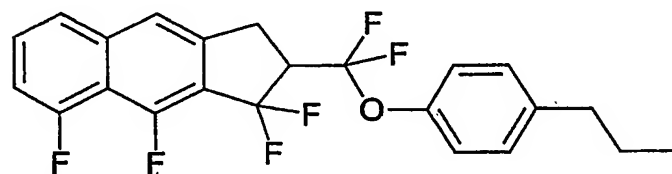
Beispiel 20

20



25

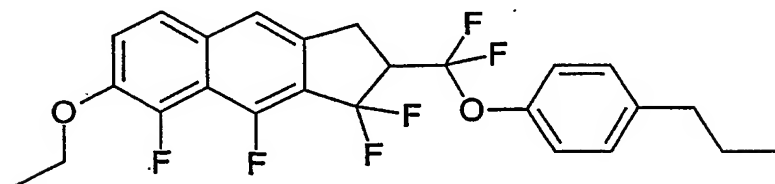
Beispiel 21



30

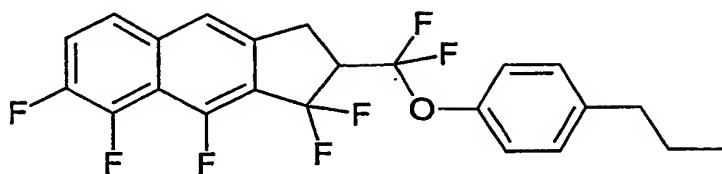
Beispiel 22

35



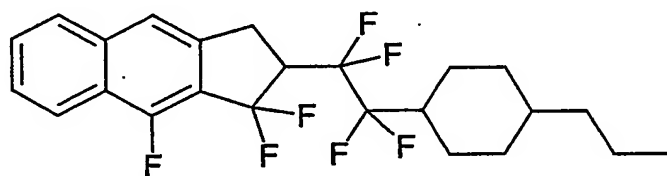
Beispiel 23

5



Beispiel 24

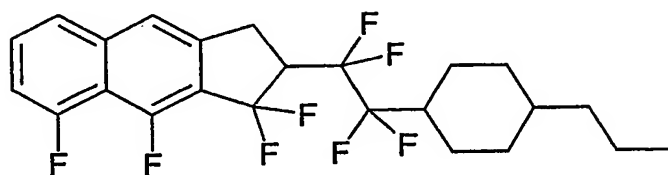
10



15

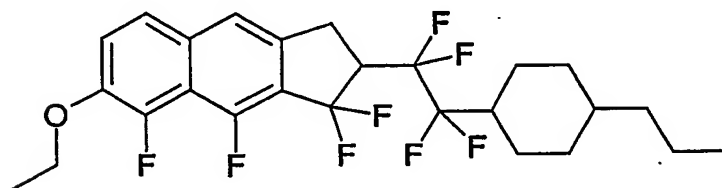
Beispiel 25

20



Beispiel 26

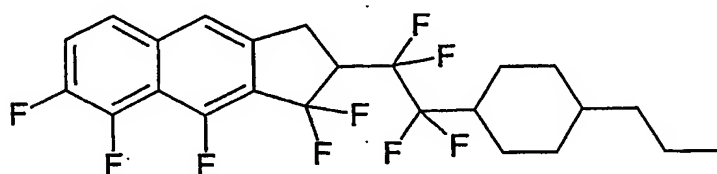
25



30

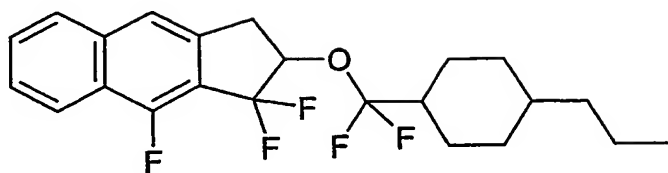
Beispiel 27

35



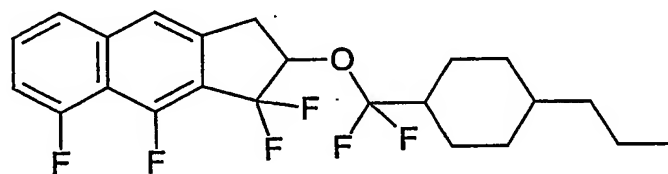
Beispiel 28

5



Beispiel 29

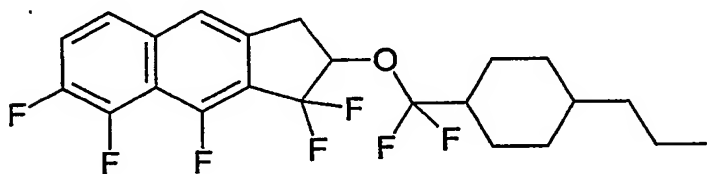
10



15

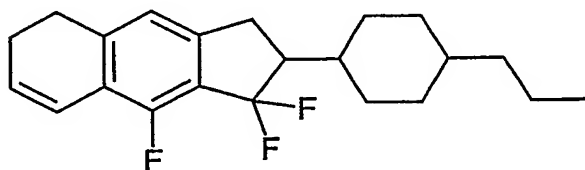
Beispiel 30

20



Beispiel 31

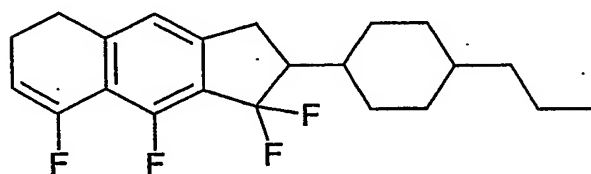
25



30

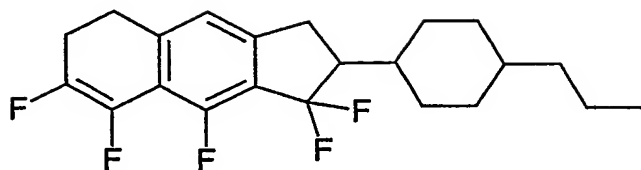
Beispiel 32

35



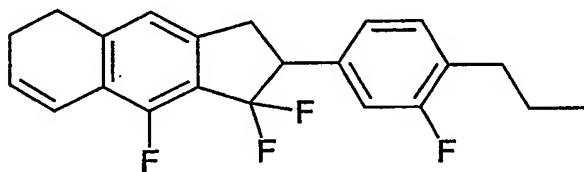
Beispiel 33

5



Beispiel 34

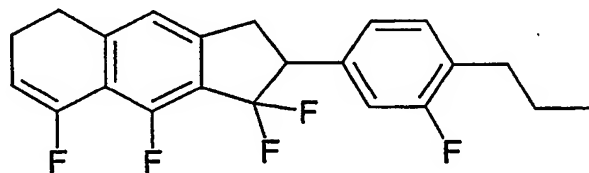
10



15

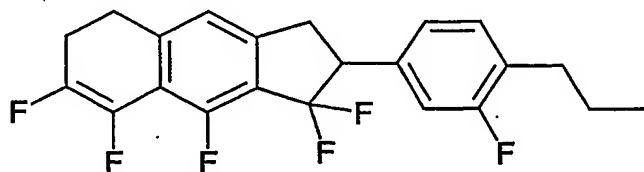
Beispiel 35

20



Beispiel 36

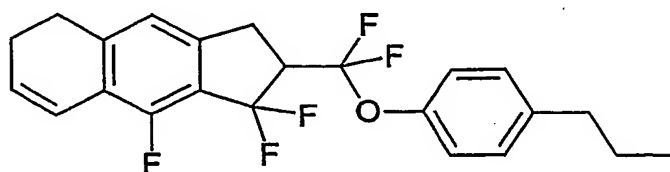
25



30

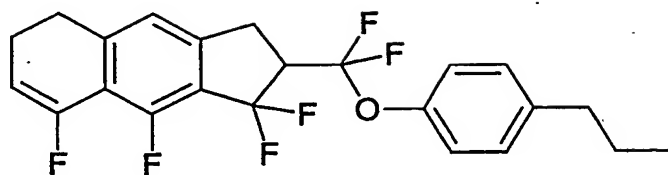
Beispiel 37

35



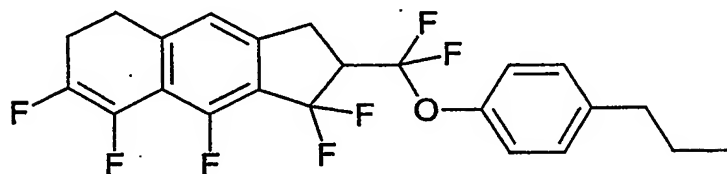
Beispiel 38

5



Beispiel 39

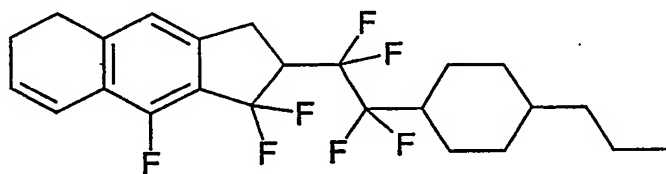
10



15

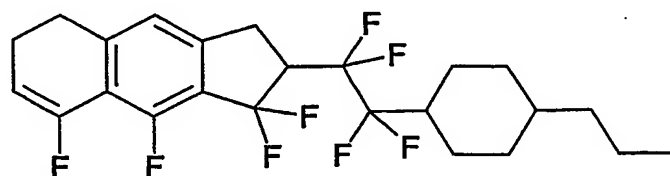
Beispiel 40

20



Beispiel 41

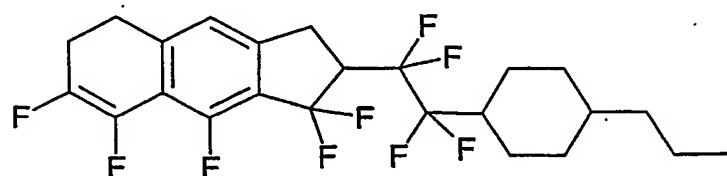
25



30

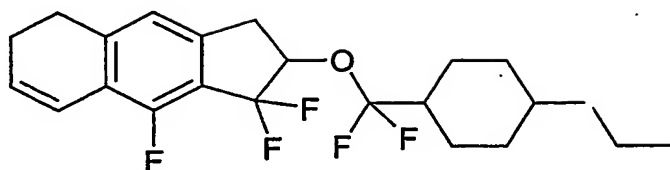
Beispiel 42

35



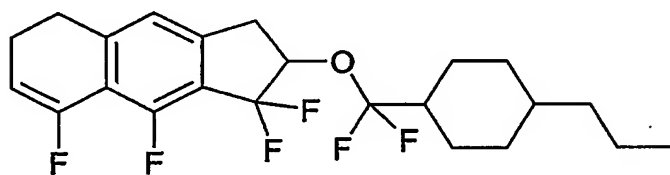
Beispiel 43

5



Beispiel 44

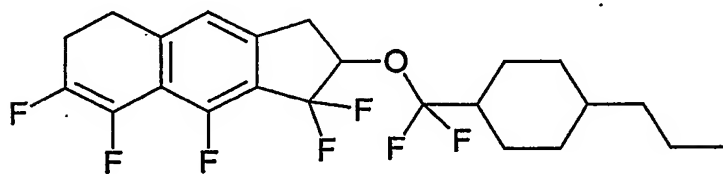
10



15

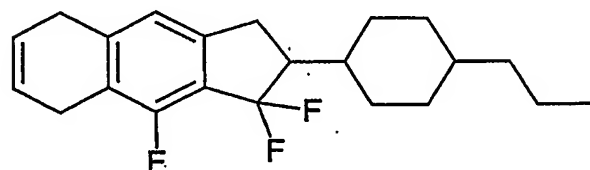
Beispiel 45

20



25

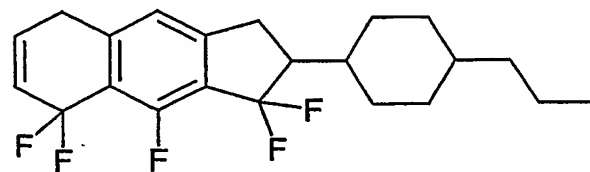
Beispiel 46



30

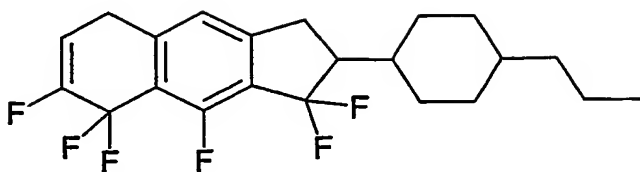
Beispiel 47

35



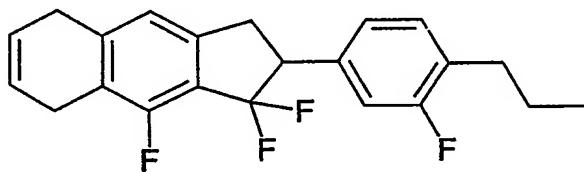
Beispiel 48

5



Beispiel 49

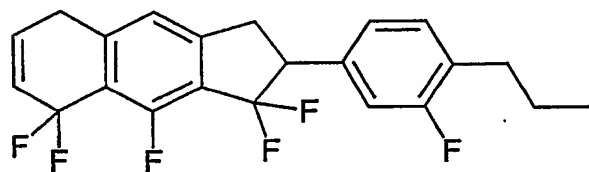
10



15

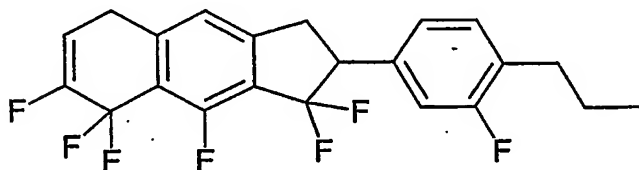
Beispiel 50

20



Beispiel 51

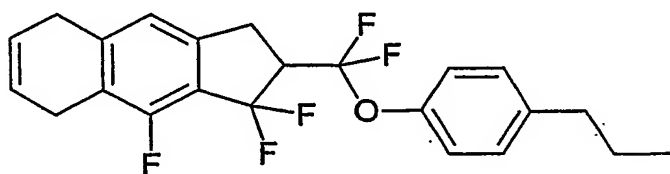
25



30

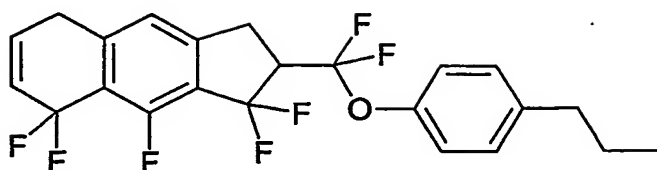
Beispiel 52

35



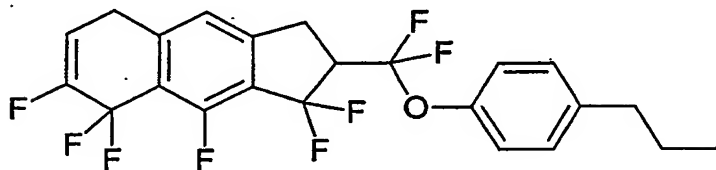
Beispiel 53

5



Beispiel 54

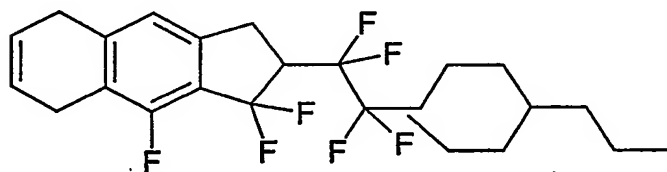
10



15

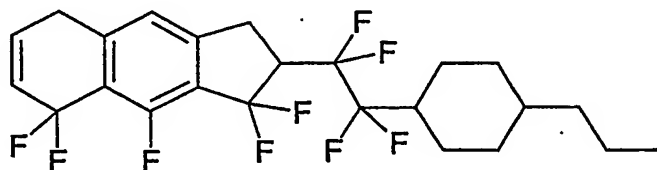
Beispiel 55

20



Beispiel 56

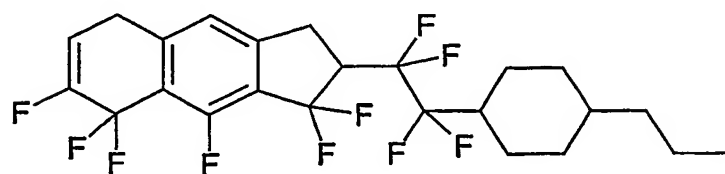
25



30

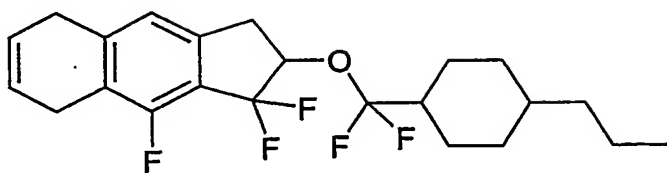
Beispiel 57

35



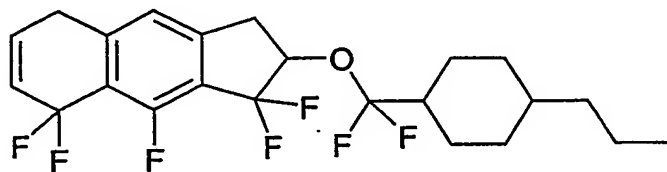
Beispiel 58

5



Beispiel 59

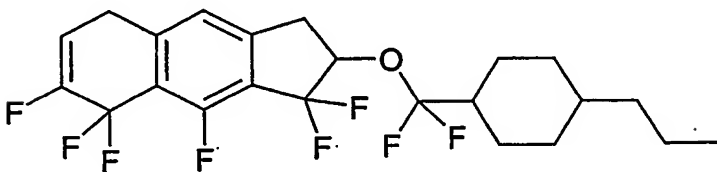
10



15

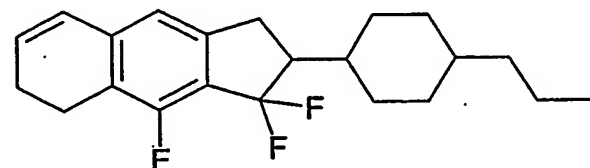
Beispiel 60

20



Beispiel 61

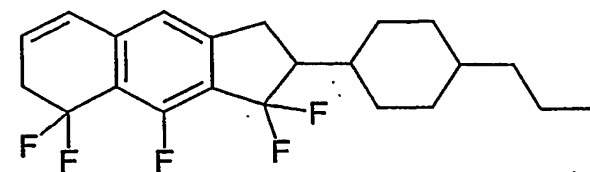
25



30

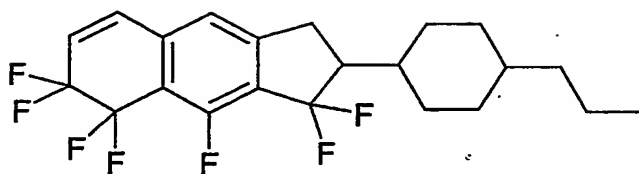
Beispiel 62

35



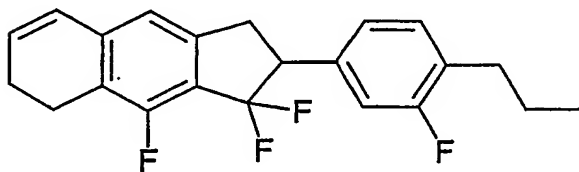
Beispiel 63

5



Beispiel 64

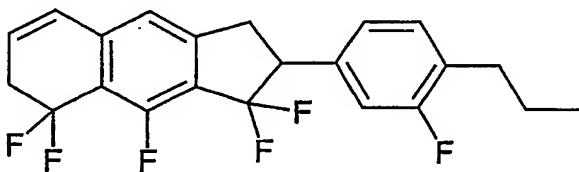
10



15

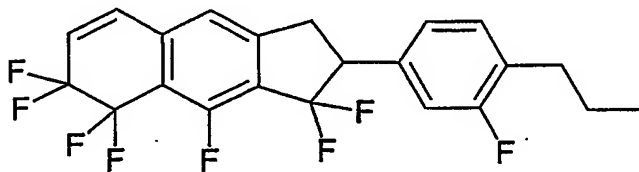
Beispiel 65

20



Beispiel 66

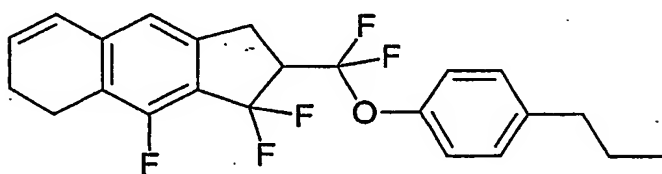
25



30

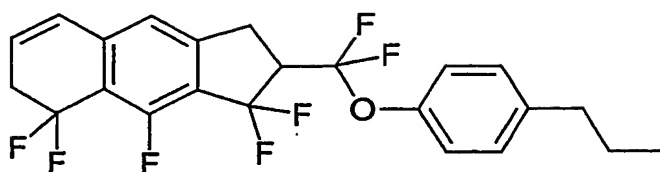
Beispiel 67

35



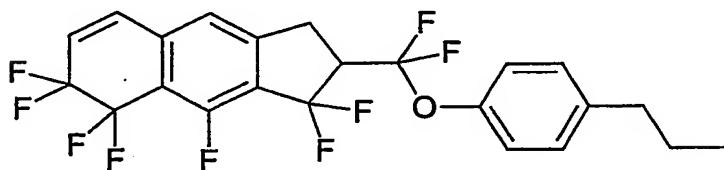
Beispiel 68

5



Beispiel 69

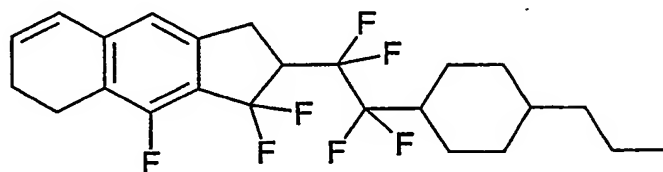
10



15

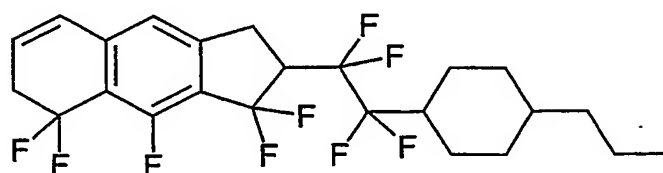
Beispiel 70

20



25

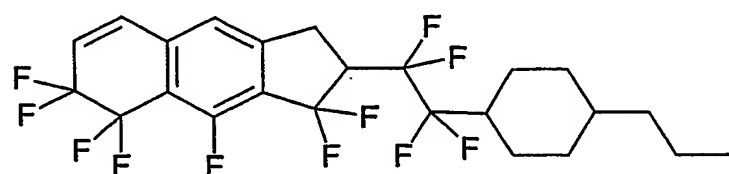
Beispiel 71



30

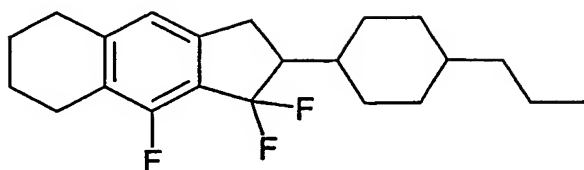
Beispiel 72

35



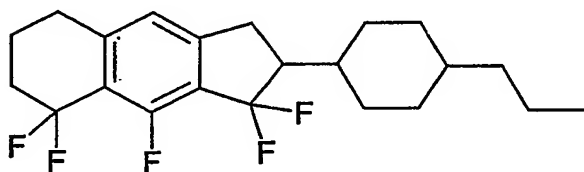
Beispiel 73

5



Beispiel 74

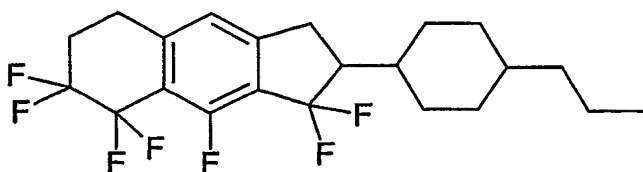
10



15

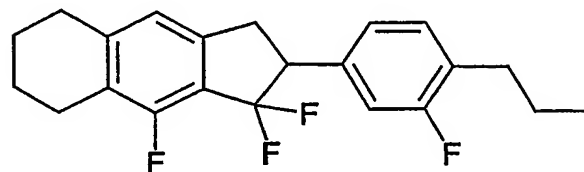
Beispiel 75

20



Beispiel 76

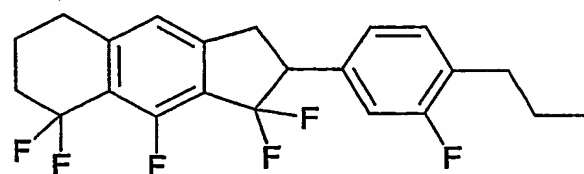
25



30

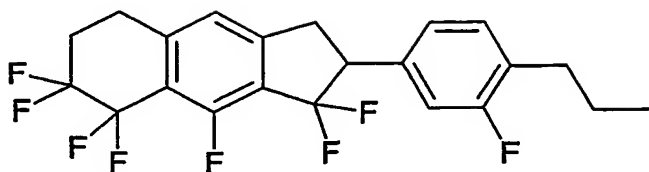
Beispiel 77

35



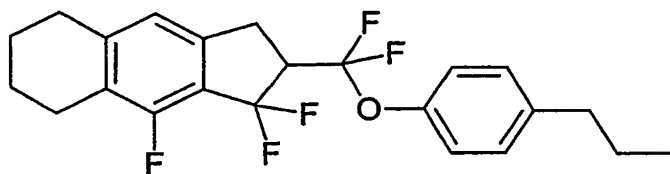
Beispiel 78

5



Beispiel 79

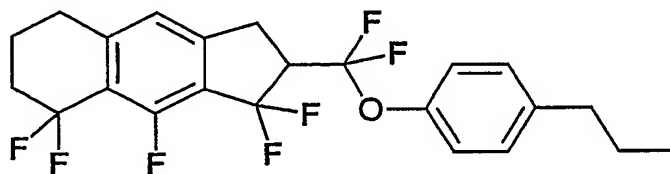
10



15

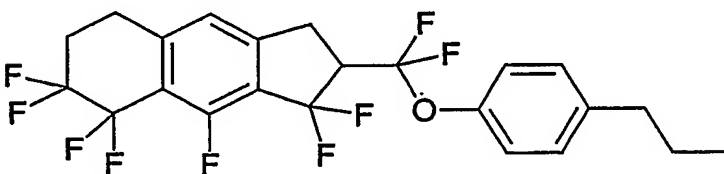
Beispiel 80

20



Beispiel 81

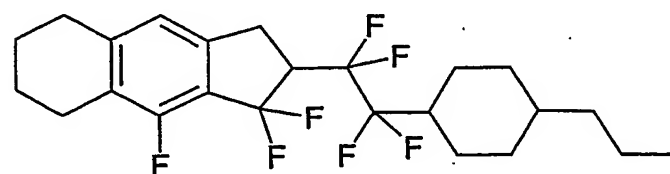
25



30

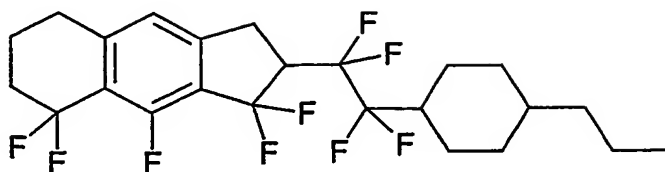
Beispiel 82

35



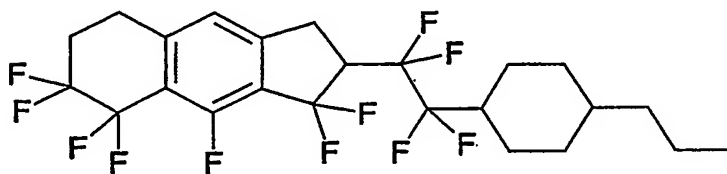
Beispiel 83

5



Beispiel 84

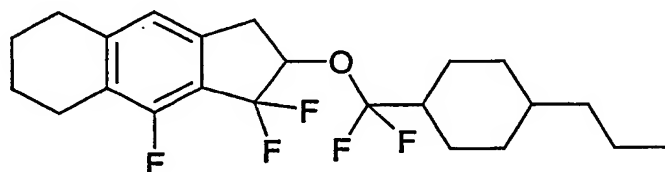
10



15

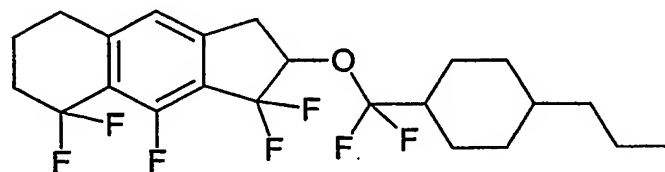
Beispiel 85

20



Beispiel 86

25



30

Beispiel 87

35

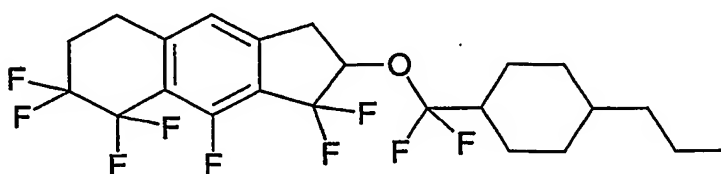
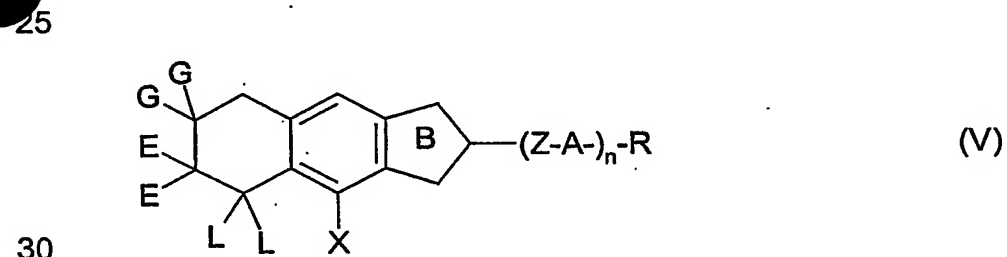
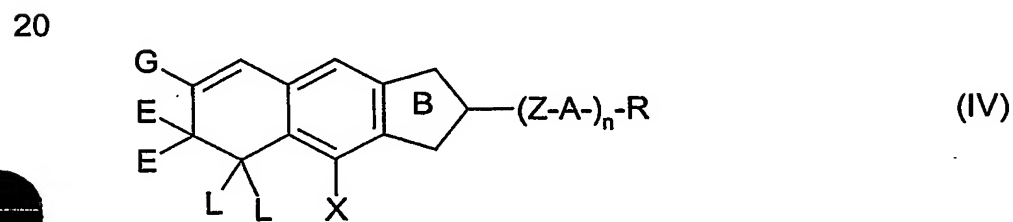
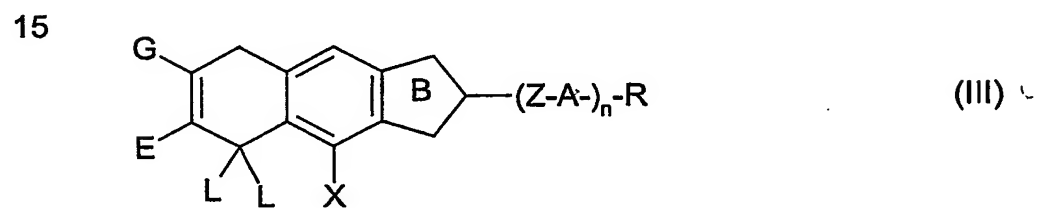
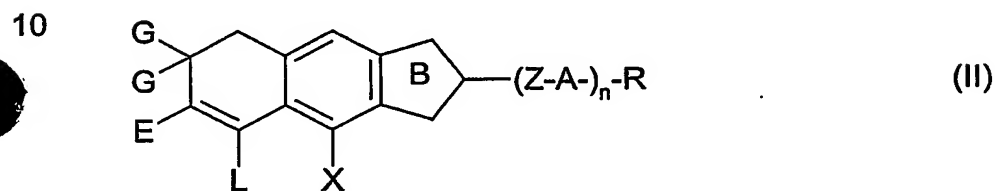
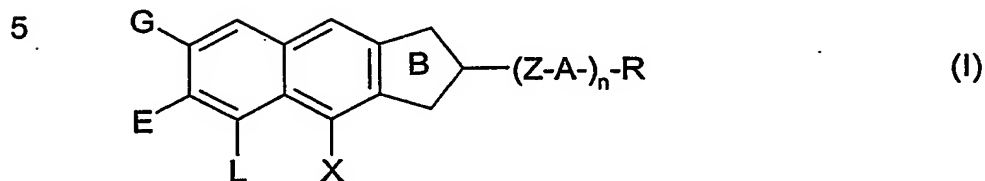


Tabelle 1 $\Delta\epsilon$ - und Δn -Werte für Substanzen einzelner Beispiele

Beispiel Nr.	$\Delta\epsilon$	Δn
12	-1,9	0,152
13	-6,3	0,143
14	-7,3	0,166
15	-8,0	0,143
31	-3,9	0,127
32	-9,1	0,117
33	-10,2	0,121
46	-3,3	0,091
47	-11,8	0,081
48	-9,2	0,081
61	-2,2	0,128
62	-9,6	0,115
63	-6,9	0,106
73	-3,0	0,095
74	-10,3	0,079
75	-7,9	0,079

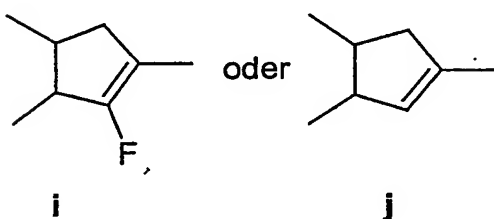
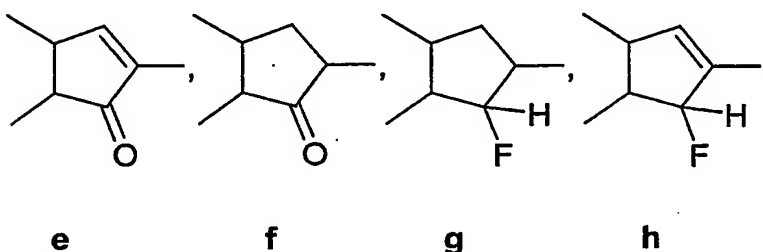
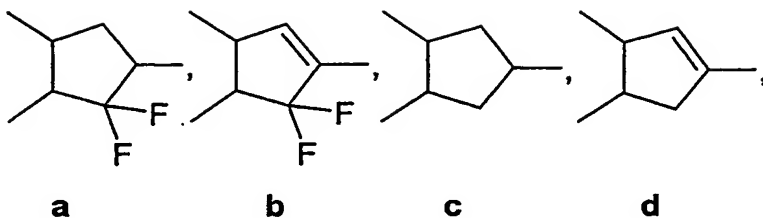
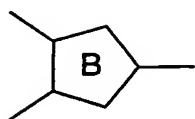
Patentansprüche

1. Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (I) bis (V)



worin:

- 53 -



A jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylene, worin =CH- ein- oder zweimal durch =N- ersetzt sein kann, und das ein- bis viermal unabhängig voneinander mit Halogen (-F, -Cl, -Br, -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ oder -OCF₃ substituiert sein kann, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Cyclohexadienylen, worin -CH₂- ein- oder zweimal unabhängig voneinander durch -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, und die ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können,

Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine Doppelbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- oder -C≡C-,

R Wasserstoff, einen unsubstituierten, einen einfach durch -CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-,

Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F,

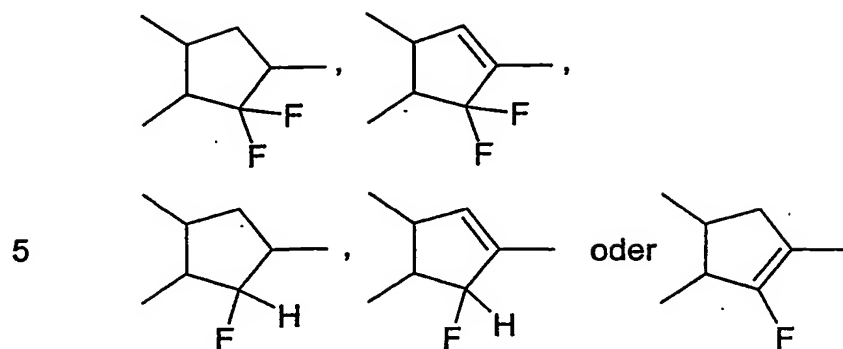
X,L jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SF₅, -SCN, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ oder -OCH₂F, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass X und L nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen,

E,G jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 15 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- oder -OCO-O- so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt benachbart sind, Halogen, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCH₂F oder -(Z-A)_n-R, und

n 0, 1, 2 oder 3,

bedeuten.

2. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass B



ist.

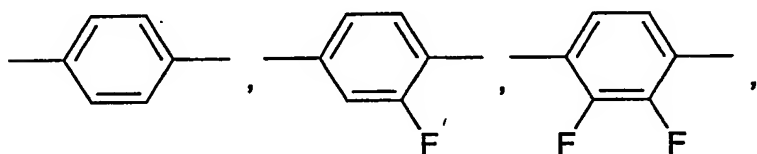
10

3. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$ ist.

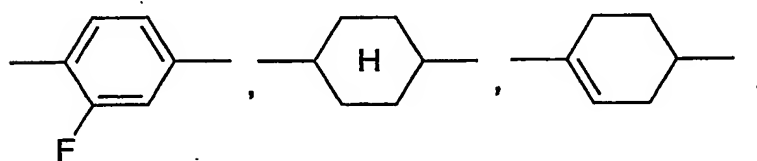
15

4. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass A

20

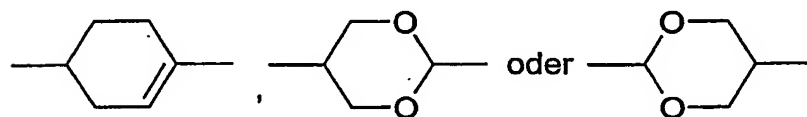


25



30

ist.



35

5. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Alkylrest, Alkoxyrest oder Alkenylrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 C-Atomen ist.

6. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass E und G unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Alkoxyrest mit 1 bis 7 C-Atomen, Fluor oder Chlor sind.

5

7. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X und L unabhängig voneinander -CF₃, Fluor oder Chlor sind.

10

8. Cyclopenta[b]naphthalinderivate gemäß Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass X, L, E und G Fluor sind.

9. Verwendung von Cyclopenta[b]naphthalinderivaten gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in flüssigkristallinen Medien.

15

10. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Cyclopenta[b]naphthalinderivat gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

20

11. Elektrooptisches Anzeigeelement, enthaltend ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 10.

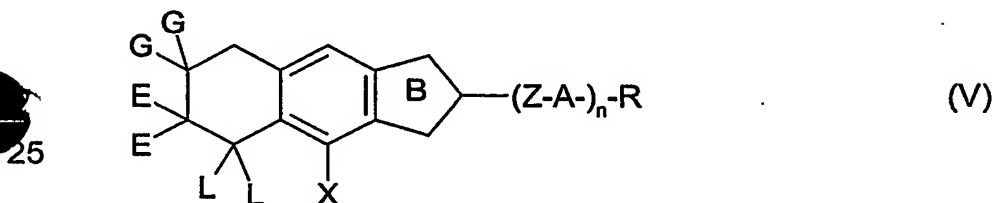
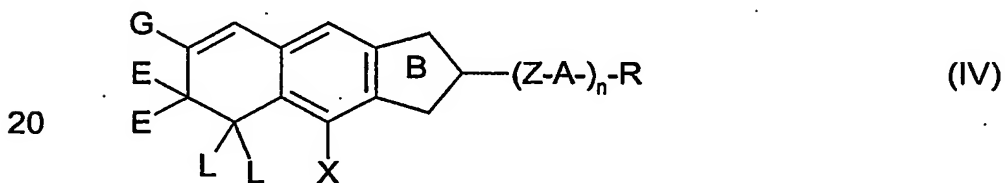
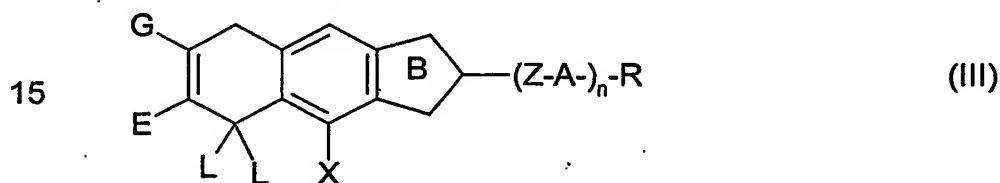
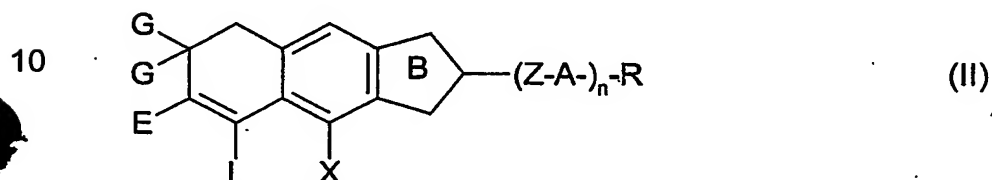
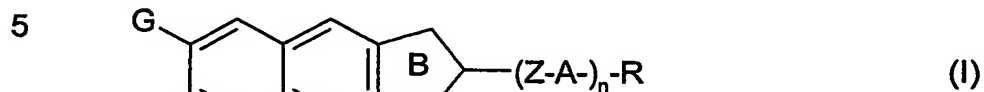
25

30

35

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclopenta[b]naphthalinderivate der allgemeinen Formeln (I) bis (V)



30

worin B, Z, A, n, R, X, L, E und G die in den Ansprüchen definierte Bedeutung haben, deren Verwendung in flüssigkristallinen Medien, flüssigkristalline Medien enthaltend mindestens eines dieser Cyclopenta[b]naphthalinderivate sowie elektrooptische Anzeigeelemente enthaltend diese flüssigkristallinen Medien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: hole-punched over facts

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.